PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 3. 1. Februar 1908. Redaktionsschluß für No. 4 am 3. Februar 1908. 9. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:

H. Schlundt u. R. B. Moore, Ein anomales Verhalten in der Radioaktivität einiger Uranverbindungen. S. 81.

J. Stark, Zur Energetik und Chemie der Bandenspektra. S. 85.

J. Becquerel, Einfluß von Temperaturänderungen auf die anomale Dispersion in Kristallen. S. 94.

C. W. Lutz, Über ein Saitenelektrometer. S. 100.

A. Grau u. F. Ruß, Über die Potentialdifferenz des Gleichstromlichtbogens zwischen Metallelektroden. S. 107.

E. Grimsehl, Ein eigentümlicher stereoskopischer Effekt. S. 109.

Chr. Ries, Phosphor und Paraffinflamme im elektrischen Feld. S. 110.

Tagesereignisse. S. 112.

Personalien. S. 112.

Gesuche. S. 112.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Ein anomales Verhalten in der Radioaktivität einiger Uranverbindungen.[1])

Von Herman Schlundt und Richard B. Moore.

Im Jahre 1900 fand Sir William Crookes[2]), daß durch Zusatz von Ammoniumcarbonat in geringem Überschuß zu Lösungen von Uransalzen Uran X, oder der Teil des Salzes, welcher für die β-Aktivität verantwortlich gemacht werden muß, von dem Uran abgeschieden wurde. Letzteres löste sich in dem überschüssigen Ammoniumcarbonat, während das Uran X unlöslich blieb und abfiltriert werden konnte. Während wir andere Methoden zur Abscheidung des Uran X von Uran versuchten[3]), wiederholten wir eine Reihe von Malen den Crookesschen Versuch. Dabei fanden wir, daß die Vollständigkeit der Trennung von der Stärke der zur Verwendung gelangenden Ammoniumcarbonatlösung abhing. Wir haben kürzlich diesen Punkt eingehender untersucht: Wenn eine $^1/_2$ Normal-Lösung des Carbonats verwendet wird, ist die Trennung recht gut, wenngleich nicht so vollständig wie mit den Methoden der Verfasser[4]), bei denen Aceton, Methyl- und Äthylacetat, Alkohol und andere organische Lösungsmittel verwendet werden. Wird die Stärke des Carbonats gesteigert, so geht mehr und mehr Uran X in Lösung. Mit anderen Worten: Uran X ist zwar in einer verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat einigermaßen unlöslich, in einer konzentrierten Lösung dagegen ganz löslich.

Setzt man einer nahezu gesättigten Lösung von Uranylnitrat eine heiße vierfach Normallösung von Ammoniumcarbonat im Überschuß zu, so erhält man bei der Abkühlung einen leichten gelben kristallinischen Niederschlag von Uranylammoniumcarbonat.[1]) Alles Uran X bleibt in der Lösung, nicht im Niederschlag. Kocht man das Filtrat, bis das noch in Lösung gebliebene Uran niedergeschlagen wird, und mißt man die Abfallsgeschwindigkeit der β-Aktivität dieses Niederschlages, so wird man finden, daß sie der des Uran X nach schließlichem Eintritt von Gleichgewicht entspricht.

Die gesamte Aktivität des Doppelcarbonats wächst beim Stehen schnell und erreicht gewöhnlich in ungefähr zwölf Tagen einen Höchstwert; diese Zeit schwankt allerdings ein wenig. Danach bleibt die Aktivität praktisch konstant. Als wir diese Beobachtung zuerst machten, folgerten wir natürlich, daß eine Abscheidung einer neuen Art radioaktiver Materie stattgefunden habe, welche α-Strahlen aussendet, und daß die Zunahme in der Aktivität des zusammengesetzten Carbonats von der Neubildung dieser neuen Art von Materie herrührte, welche daher in dem Filtrat zu finden sein müßte. Wenn die vorstehende Annahme über die Ursache der Aktivitätszunahme des Niederschlages richtig wäre, so müßte der aus dem Filtrat gewonnene Rückstand beim Stehen eine entsprechende Aktivitätsabnahme aufweisen. Obschon die β-Aktivität, wie bereits erwähnt, tatsächlich infolge der Anwesenheit des Uran X abnahm, zeigte sich keine wahrnehmbare Änderung der α-Aktivität. Wir suchten deshalb nach einer anderen Erklärung.

Im Verlaufe der Messungen über die Aktivitätszunahme des Carbonats sahen wir, daß

1) Von R. B. Moore der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft auf der 36. Generalversammlung zu Toronto, Canada, im Juni 1907 vorgelegt.

2) Proc. Roy. Soc. **66**, 409, 1900.

3) Phil. Mag., Okt. 1906; Le Radium **3**, 332, 1906.

4) a. a. O.

1) Formel: $UO_2CO_3 . 2(NH_4)_2CO_3$; Ebelmen, Ann. chim. et phys. (3) **5**, 208; Lieb. Ann. **43**, 303, 1842.

seine gelbe Farbe etwas tiefer gelb wurde. Das brachte uns auf den Gedanken, daß vielleicht die Verbindung an der Luft eine spontane Zersetzung erleiden könnte. Bei sanftem Erhitzen der Verbindung fanden wir, daß die gesamte Aktivität in ähnlicher Weise zunahm, wie die, welche man beim Stehenlassen des Niederschlages erhält. Diese Beobachtungen führten uns zu einer weiteren Versuchsreihe, welche uns die richtige Erklärung für die anomale Aktivitätsänderung lieferte, daß nämlich die Aktivitätsänderungen von einem Gewichtsverlust der Verbindungen begleitet waren. Dies ging aus folgendem Versuch hervor: Eine kleine Menge des fein gemahlenen Salzes wurde bei 40° C getrocknet. Darauf wurde es in einem Achatmörser mit Chloroform verrieben und diese Masse auf ein Aluminiumblech geschüttet. Der dünne Überzug auf dem Blech, der sich nach dem Verdampfen des Chloroforms vorfand, wog 0,336 Gramm und war gleichmäßig über die Platte verteilt. Darauf wurde die anfängliche Gesamtaktivität des Salzes mittels eines Dolezalekschen Elektrometers und des üblichen Versuchsgefäßes bestimmt und dann das Salz kurze Zeiten hindurch in einem Heißluftofen auf Temperaturen zwischen 70° und 220° C erhitzt. Nach jeder Erhitzung wurde das Salz gewogen und die Aktivitätszunahme gemessen. Die Kurve, die wir erhielten, wenn wir die Aktivitätszunahme und den Gewichtsverlust zu Ordinaten und Abszissen wählten, war praktisch eine gerade Linie. Mit anderen Worten: Die Aktivitätszunahme ist dem Gewichtsverlust praktisch proportional. Beim Stehen verliert das Salz infolge des Verlustes von Kohlendioxyd, Wasser und Ammoniak an Gewicht, und die Aktivitätszunahme rührt wiederum von diesem Gewichtsverlust her. Wenn wir das Salz abwechselnd erhitzten und durch Stehen an der Luft an Gewicht verlieren ließen, so erhielten wir dieselbe Kurve.

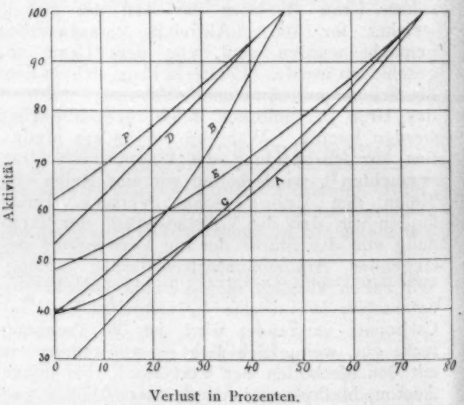
Bei weiteren Versuchen stellten wir den radioaktiven Überzug auf einem Platinblech her und steigerten die Temperatur schließlich bis zur hellen Rotglut. Der Rückstand auf dem Blech bestand dann aus dem olivengrünen Uranoxyd, U_3O_8. In Tabelle 1 ist eine typische Reihe von Ergebnissen mitgeteilt. Die erste Spalte gibt den prozentualen Gewichtsverlust an; das äquivalente Hemmungs- oder Absorptionsvermögen des entfernten Materials, wie es sich in der im Zusammenhang mit der Diskussion der Ergebnisse beschriebenen Weise berechnet, ist in der zweiten Spalte angegeben; die dritte Spalte zeigt die entsprechende beobachtete Aktivität. Bei der Angabe der Aktivitäten wurde dem nach dem Glühen verbleibenden Rückstand der Wert 100 beigelegt. Bei diesem besonderen Versuch wog die Carbonatschicht 320 mg und war über eine Fläche von 16,5 cm² ausgebreitet.

Tabelle 1.

Uranylammoniumcarbonat,
$UO_2CO_3 \cdot 2(NH_4)_2CO_3$.

Prozentualer Gewichtsverlust	Prozentualer Verlust an Hemmungsvermögen	Beobacht. Aktivität	Berechnete Aktivität	
			I	II
0	0	39,0	25,9	53,4
3,0	4,8	39,8	30,7	56,4
6,0	9,7	43,4	35,6	59,4
12,2	19,5	47,9	45,4	65,6
14,5	23,2	52,0	49,1	67,9
17,5	28,0	54,5	55,9	70,9
26,1	41,8	64,0	67,7	79,5
28,4	45,4	69,3	71,0	81,8
40,3	64,5	91,6	90,4	93,7
43,1	69,0	97,4	94,9	97,5
46,6	74,8 (74,1)	100	100	100
—	—	—	125,9	153,4

Die vorstehenden Ergebnisse sind in der Figur graphisch dargestellt. Die Kurve *B* zeigt



die Aktivitätszunahme als Funktion des Gewichtsverlustes und Kurve *A* die Aktivitätszunahme als Funktion des unter Zugrundelegung des Gewichtsverlustes berechneten Hemmungsvermögens. Von den Annahmen, die bei der Berechnung der in der vierten und fünften Spalte angegebenen Aktivitäten gemacht worden sind, wird in einem späteren Teile dieser Arbeit die Rede sein.

Wir stellten dann ähnliche Versuche mit Uranylacetat und Uranylnitrat an. Das benutzte Nitrat enthielt nahezu sechs Moleküle Kristall-

wasser, das Acetat zwei. Beide Salze waren reine Präparate von Kahlbaum. Mit jedem der Salze wurden mehrere Versuche angestellt. In den Tabellen 2 und 3 werden typische Messungsreihen angegeben. Beim Arbeiten mit dem Nitrat gelang es uns nicht, Schichten von gleichmäßiger Dicke zu gewinnen: Das fein gemahlene Salz bildet in den Flüssigkeiten, mit denen es aufgeschwemmt wurde, keine guten Suspensionen, und der nach der Verdampfung der flüchtigen Flüssigkeit auf dem Blech verbleibende Niederschlag schwankt demzufolge mehr oder minder in der Dicke.

Tabelle 2.

Uranylacetat, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$. — 203 mg Salz auf eine Oberfläche von 16,5 cm² verteilt.

Prozentualer Gewichtsverlust	Äquivalenter Verlust an Hemmungsvermögen	Beobachtete Aktivität
0	0	47,6
3,4	6,7	52,1
8,9	17,5	57,9
9,4	18,7	58,2
14,3	27,4	61,9
21,7	40,5	70,2
26,6	49,5	78,4
33,0	61,4	93,6
34,1	63,5	98,5
37,0	68,2	100

Tabelle 3.

Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. — 208 mg Salz über eine Oberfläche von 16,5 cm² verteilt.

Prozentualer Gewichtsverlust	Äquivalenter Verlust an Hemmungsvermögen	Beobachtete Aktivität
0	0	44,6
8,4	15,4	50,5
13,9	25,6	54,0
21,4	34,1	59,9
28,5	47,8	72,7
34,2	56,7	79,5
35,6	58,7	85,0
39,1	63,5	92,9
41,3	66,7	95,7
42,4	68,5	100

Diskussion der Ergebnisse.

Bragg und Kleeman[1]) fanden im Verlauf ihrer Untersuchungen über die Abnahme der Reichweite der vom Radium ausgehenden α-Teilchen beim Durchgang durch verschiedene Atome und Moleküle, daß das Hemmungsvermögen einer Verbindung eine additive atomistische Eigenschaft darstellt. Das atomistische Hemmungsvermögen der verschiedenen untersuchten Elemente erwies sich als angenähert proportional der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht; oder mit anderen Worten: Das spezifische Hemmungsvermögen — d. h. das für ein Gramm des Elements berechnete — ändert sich umgekehrt wie die Quadratwurzel aus dem Atomgewicht, und das Produkt aus dem spezifischen Hemmungsvermögen und der Quadratwurzel des Atomgewichts ist eine Konstante. Zu einem ähnlichen Schlusse gelangten Mc Coy und Goettsch[1]) bei ihren Untersuchungen über die Absorption der α-Strahlen des Uraniums. Sie fanden, daß die Absorption in der Gewichtseinheit eines Elementes der Quadratwurzel aus seinem Atomgewicht umgekehrt proportional ist. Die Ausdrücke „Absorption" und „Hemmungsvermögen" bezeichnen danach denselben Zusammenhang.

Bei unseren Versuchen erhöhte ein Gewichtsverlust von 37 bis 47 v. H. die Aktivität des Rückstandes auf das Zwei- bis Zweiundeinhalbfache. Daraus schließen wir, daß das Hemmungsvermögen der Gewichtseinheit des beim Glühen verlorenen Materials das des Rückstandes übertrifft. Wenn man für das Hemmungsvermögen der in Frage kommenden Elemente die Quadratwurzeln der Atomgewichte einführt, so müßte man eine größere Aktivitätszunahme beobachten: Bei dem doppelten Carbonat z. B., dessen Molekulargewicht 522,7 ist, tragen die Elemente Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Uran, jedes unabhängig für sich, zu dem Hemmungsvermögen der Schicht bei. Ihre Atomwirkungen haben beziehungsweise die Werte: 1, 4, 3,46, 3,75 und 15,44, und das molekulare Hemmungsvermögen der Verbindung ergibt sich als die Summe zu 100,8. Der Rückstand von U_3O_8 bildet 53,8 Gewichtsprozente der Verbindung, sein Hemmungsvermögen für ein Uranatom beläuft sich aber nur auf 26,1, und sein prozentuales Hemmungsvermögen reduziert sich danach auf 26,1/100,8 oder 25,9 v. H. Das Hemmungsvermögen des verlorenen Materials ist demnach 74,1, das ist der am unteren Ende der zweiten Spalte von Tabelle 1 angegebene Wert. Die Tatsache, daß die Aktivität auf den vollen zweiundeinhalbfachen Betrag anwuchs, steht ziemlich in gleich guter Übereinstimmung mit dem abgeleiteten Werte — 25,9 v. H. — wie mit der Annahme, daß die Endaktivität sich umgekehrt mit dem Gewicht des Rückstandes ändert. Die anderen Werte in der zweiten Spalte der Tabelle 1 wurden auf Grund der Annahme berechnet, daß Ammoniak, Kohlensäure und Wasser bei allen Temperaturen in denselben Verhältnissen ausgetrieben wurden.

Die Zersetzungsprodukte des Uranylammoniumcarbonats wurden bei mehreren Temperaturen zwischen 70° und 160° C qualitativ

1) Phil. Mag. (6) **10**, 318, 1905.

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1555, 1906.

untersucht. In allen Fällen wurden Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf entwickelt.

Die berechneten Werte für die Aktivitäten in der vierten Spalte der Tabelle 1 wurden nach der folgenden Methode erhalten: Zu dem Endwert der Aktivität — 100 — wurde die Anzahl der Prozente für das Hemmungsvermögen des Rückstandes addiert. Der so gewonnene Wert 125,9 kann als die Höchstaktivität des Überzuges angesehen werden, wenn dieser sein gesamtes Hemmungsvermögen verloren hat. Die übrigen Zahlen in dieser Spalte wurden dann in der Weise gewonnen, daß von dem Höchstwerte die Anzahl der Prozente für das Hemmungsvermögen dieses Rückstandes abgezogen wurde. Die Werte in der letzten Spalte der Tabelle wurden in derselben Weise erhalten, unter Zugrundelegung der Prozente für die verschiedenen Gewichte der Schicht. Die Kurven C und D in der Figur liefern die zugehörigen graphischen Darstellungen.

Die Untersuchungen von Mc Coy[1]) und Goettsch[2]) über die Radioaktivität einer großen Anzahl Uranverbindungen ergeben, daß die Absorption der α-Strahlen angenähert einem logarithmischen Gesetze folgt. Wir können somit schreiben:

$$A = A_0\, e^{-kw}.$$

Hier bedeutet A_0 die Höchstaktivität der Schicht, wenn sämtliche emittierte α-Teilchen ihre höchste Reichweite in Luft besitzen, d. h. wenn die Schicht kein Hemmungsvermögen ausübt; w bezeichnet das Gewicht der Schicht zu irgendeiner Zeit, und k ist die Absorptionskonstante des Materials, aus welchem die Schicht besteht. Wir berechneten zwei Reihen von Werten für die Aktivität unter Zugrundelegung der in den beiden ersten Spalten der Tabelle 1 mitgeteilten Werte für den prozentualen Verlust. Die berechneten Aktivitäten sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Der Wert 129,6 am Fuße der vierten Spalte in der Tabelle stellt den Höchstwert der Aktivität, also den Wert von A_0, dar. Er wurde durch Einsetzen von 100 für A in die vorstehende Exponentialformel erhalten; dabei wurde dem Exponenten der entsprechende Wert für das prozentuale Hemmungsvermögen des schließlichen Rückstandes, 0,259, beigelegt. Die übrigen Werte für A in dieser Spalte berechneten wir dann in der Weise, daß wir dem Exponenten den Wert des Hemmungsvermögens der Schicht beilegten, wie er sich aus den Quadratwurzeln der Atomgewichte der vorkommenden Elemente herleitet. Die in der letzten Spalte angegebenen Werte wurden auch mittels der Exponentialformel berechnet, indessen wurden die Gewichtsprozente der Schichten eingesetzt. Die Ergebnisse werden durch die Kurven E und F graphisch veranschaulicht.

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 391, 1905.
2) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1541, 1906.

Tabelle 4.

Uranylammoniumcarbonat.

Prozentualer Gewichtsverlust	Prozentualer Verlust an Hemmungsvermögen	Beobacht. Aktivität	Berechnete Aktivität	
			I	II
0	0	39,0	47,7	62,6
3,0	4,8	39,8	50,0	64,7
6,0	9,7	43,4	52,5	66,6
12,2	19,5	47,9	55,4	70,2
14,5	23,2	52,0	60,1	72,6
17,5	28,0	54,5	63,1	74,8
26,1	41,8	64,0	72,4	81,5
28,4	45,4	69,3	75,1	83,2
40,3	64,5	91,6	90,9	93,9
43,1	69,0	97,4	95,0	96,6
46,6	74,8 (74,1)	100,0	100,0	100,0
—	—	—	129,6	170,6

Die Kurve E schließt sich anscheinend am engsten an die experimentellen Tatsachen an. Sie schließt die Annahme in sich, daß die Änderung der Aktivität mit dem Gewichtsverlust angenähert einem logarithmischen Gesetze folgt, und daß das Hemmungsvermögen der ausgestoßenen Elemente für die Gewichtseinheit des Materials der Quadratwurzel aus ihren Atomgewichten umgekehrt proportional ist. Die Schichtdicke des Endrückstandes war bei allen Versuchen kleiner als die für Schichten von Uraniumoxyd mit Höchstaktivität erforderliche.[1]) Durch Verwendung dickerer Schichten wird man einige der Versuchsfehler verringern. Untersuchungen mit anderen Uraniumverbindungen und mit dicken Schichten sind im Gange.

Zeichnet man die Versuchsergebnisse für Uranylnitrat und Uranylacetat auf, so ergeben sich Kurven, die den in unserer vorliegenden Figur dargestellten für das Doppelcarbonat sehr ähnlich sind. Die Kurve, die man für das Nitrat erhält, wenn man die Aktivität als Funktion des Gewichtsverlustes darstellt, ist bis hinauf zu einem Verlust von 20 v. H. sehr nahezu eine Gerade. Dann tritt ein Richtungswechsel ein. Dieser Knick in der Kurve entspricht sehr nahe dem aus der Verbindung erhaltenen Prozentgehalt an Wasser. Die Richtungsänderung sollte höchstens etwas allmählich erfolgen, insofern als durch Erhitzen des Salzes zur Austreibung des Kristallwassers eine basische Verbindung entsteht.

Die hier dargestellte Versuchsmethode dürfte uns bei weiterer Ausarbeitung in den Stand setzen, das Hemmungsvermögen solcher Bestandteile von Uranverbindungen festzu-

1) Mc Coy, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 395, 1905.

stellen, die durch Erhitzen entfernt werden können.

University of Missouri, Columbia, Missouri, U. S. A. und Butler College, Indianapolis, Indiana, U. S. A.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 24. November 1907.)

Zur Energetik und Chemie der Bandenspektra.

Von J. Stark.

§ 1. Einleitung, Bindung von Valenzelektronen.

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde das Plancksche Elementargesetz auf die Emission von Licht (Röntgenstrahlen) durch freie negative Elektronen angewendet. In einer weiteren Mitteilung[2]) wurde das Plancksche Elementargesetz mit der Hypothese kombiniert, daß die Serienlinien der Atomionen durch Resonanzstöße von Kanal- und Kathodenstrahlen zur Emission gebracht werden können, und gefolgert, daß die kinetische Energie des stoßenden Teilchens oberhalb eines Schwellenwertes liegen muß, wenn sein Stoß zur Emission in einer Serienlinie führen soll, eine Folgerung, welche die Beobachtung des Intensitätsminimums im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen bestätigt. In der vorliegenden Mitteilung wird das Plancksche Elementargesetz mit einer Hypothese über den Ursprung des Bandenspektrums kombiniert, welche bereits für mehrere experimentelle Untersuchungen heuristisch verwertet wurde.

Es lassen sich hinsichtlich der Art ihrer Bindung und ihrer Funktion zwei Arten[3]) von negativen Elektronen im chemischen Atom unterscheiden. Erstens kommen im chemischen Atom negative Elektronen vor, welche durch ihre Anordnung in einem Ringe die positive Elektrizität konstituieren; diesen „Ringelektronen" sind die Serienlinien zuzuordnen; insofern deren Perioden durch die Zugehörigkeit zum Ringe fest gegeben sind, schreibt für die Lichtemission in ihnen das Plancksche Elementargesetz ein Minimum von erregender Energie vor. Zweitens kommen im chemischen Atom negative Elektronen vor, welche die Aufgabe haben, die positive Ladung des Elektronenringes nach außen zu neutralisieren; diese Elektronen repräsentieren die negativen Valenzstellen des Atoms und seien darum „Valenzelektronen" genannt. In dem Vorgang der Ionisierung werden nicht „Ringelektronen", sondern „Valenzelektronen" von dem neutralen chemischen Atom abgetrennt; diese stellen dann freie Elektronen dar. Sowohl dem Ringelektron wie dem Valenzelektron und dem freien Elektron haben wir die gleichen elektromagnetischen Konstanten $\frac{\varepsilon}{m_0}$ und h_0 zuzueignen ($\frac{\varepsilon}{m_0}$ = Verhältnis von Ladung zur Masse bei der Geschwindigkeit Null, h_0 = Strahlungskonstante in dem Planckschen Elementargesetz $e = h_0 n$).

Die Hypothese[1]) über den Ursprung des Bandenspektrums, welche wir den nachstehenden Folgerungen zugrunde legen, behauptet nun, daß die Perioden des Bandenspektrums den abtrennbaren Elektronen oder „Valenzelektronen" eigentümlich sind, und daß die Bandenlinien bei der Rückkehr der Valenzelektronen in die Bindung an positive Atomsphären, bei der Wiedervereinigung mit den positiven Atomresten emittiert werden. Die Energie, welche hierbei ausgestrahlt wird, ist die potentielle Energie der von positiven Atomsphären gelösten negativen Valenzelektronen. Bei der Emission des Bandenspektrums ist also die im Maximum ausstrahlbare Energie fest gegeben; darum schreibt in diesem Falle das Plancksche Elementargesetz ein Minimum der ausstrahlbaren Wellenlänge vor.

Hinsichtlich der Bindung eines Valenzelektrons an positiv geladene Atomsphären sind vom physikalischen Standpunkt aus drei Fälle zu unterscheiden. Erstens können die von einem Valenzelektron ausgehenden elektrischen Kraftlinien alle nach den positiven Sphären des eigenen Atoms zurücklaufen; die Kraftlinien des Elektrons, welche auf der dem positiven Atomrest zugewandten Seite entspringen (Fig. 1), sind

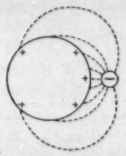


Fig. 1.

unmittelbar durch positive Stellen gebunden; die auf der entgegengesetzten Seite entspringenden Kraftlinien treten dagegen auf eine gewisse Distanz erst in den äußeren Raum, bevor sie umbiegend nach positiven Sphären des eigenen Atoms zurücklaufen und durch diese gebunden werden. Die Bindung[2]) in den letzteren Kraft-

1) Diese Zeitschr. **8**, 882, 1907.
2) Diese Zeitschr. **8**, 913, 1907.
3) Diese Zeitschr. **8**, 883, 1907.

1) Ann. d. Phys. **14**, 525, 1904; diese Zeitschr. **7**, 355, 1906; **8**, 81, 1907.

2) Nebenbei sei bemerkt, daß die chemischen Elemente nicht bloß hinsichtlich der Zahl der Valenzelektronen ihres einzelnen Atoms sich voneinander unterscheiden, sondern

linien ist darum wegen der größeren Entfernung der positiven Sphären des eigenen Atoms nicht so stark wie in den ersteren Kraftlinien. Wir wollen diesen Fall der Bindung eines Valenzelektrons, welche ausschließlich durch das eigene Atom erfolgt, „ungesättigt" nennen und in diesem Sinne auch von einem „ungesättigten Valenzelektron" sprechen.

Bei der Abtrennung eines ungesättigten Elektrons von seinem positiven Atomrest muß entgegen der elektrischen Anziehung Arbeit geleistet werden; es wird dadurch potentielle Energie geschaffen. Diese ist im Maximum bei vollständiger Abtrennung (Ionisierung), wenn also der Abstand zwischen dem abgetrennten Elektron und seinem Sitz auf dem Atom sehr groß geworden ist. Diese maximale potentielle Energie des abgetrennten ungesättigten Valenzelektrons sei mit V_u bezeichnet. Bei einer partiellen Abtrennung ist die potentielle Energie gleich $\varkappa V_u$, wo $\varkappa$ eine Zahl kleiner als Eins ist. Bei der Wiedervereinigung eines partiell oder total abgetrennten ungesättigten Valenzelektrons wird nach unserer Annahme die Energie $\varkappa V_u$ in einem Bandenspektrum ausgestrahlt; die verschiedenen Linien des Bandenspektrums entsprechen den verschiedenen möglichen Phasen der Wiedervereinigung; in ihrer Gesamtheit stellen sie das Bandenspektrum des ungesättigten Valenzelektrons dar; dieses ist charakteristisch für das einzelne Atom des betreffenden Elements.

Der zweite Fall der Bindung eines Valenzelektrons liegt dann vor, wenn die Bindung der von ihm in den äußeren Raum tretenden Kraftlinien dadurch verstärkt wird, daß positive Sphären von einem zweiten neutralen Atom (Fig. 2) soweit genähert werden, daß die ihnen

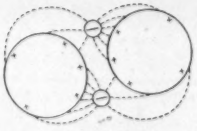


Fig. 2.

zugewandte Seite des Elektrons einen kleineren Abstand von ihnen hat, als von den positiven Sphären des eigenen Atoms, wobei der Abstand längs der einzelnen Kraftlinie zu messen ist. Diese Verstärkung der Bindung eines Valenzelektrons durch ein zweites Atom bedingt die Bindung der zwei Atome aneinander; eine derartige Bindung eines Valenzelektrons in einer chemischen Verbindung oder einem Molekül wollen wir gesättigt nennen und in diesem Sinne von „gesättigten Valenzelektronen" sprechen.

Bei der Lösung der Bindung eines gesättigten Valenzelektrons an ein fremdes Atom, also bei der Lösung der Atome voneinander oder bei der Dissoziation des von ihnen konstituierten Moleküls wird entgegen der elektrischen Anziehung Arbeit geleistet und somit potentielle Energie geschaffen; diese ist im Maximum bei vollständiger Dissoziation; dieses Maximum der potentiellen Energie eines gesättigten Valenzelektrons in bezug auf eine bestimmte Molekülkonfiguration sei mit V_g bezeichnet. Nach unserer Hypothese kann die Energie $\varkappa V_g$ ($\varkappa \leq 1$) bei der Rückbildung des partiell oder total dissoziierten Moleküls in einem Bandenspektrum emittiert werden. Dieses, das Bandenspektrum des gesättigten Valenzelektrons, stellt einen neuen Fall eines Bandenspektrums dar; es ist charakteristisch für die gesättigte Bindung des Elektrons in dem betreffenden Molekül.

Der dritte Fall der Bindung eines Valenzelektrons kommt ebenfalls innerhalb einer chemischen Verbindung oder eines Moleküls vor. Statt daß jedoch durch die Anlagerung von Atomen die Bindung eines Elektrons nach außen verstärkt wird, kann auch entgegengesetzt die Bindung eines Valenzelektrons an sein eigenes Atom dadurch gelockert werden, daß ihm durch die erzwungene Annäherung fremder Valenzelektronen positive Sphären des eigenen Atoms entzogen werden, ohne daß ihm zur Kompensation positive Sphären anderer Atome zur Bindung dargeboten werden. Hierbei wird das Valenzelektron durch die abstoßende Kraft von seiten fremder Valenzelektronen von seinem Ort auf seinem eigenen Atom bis auf einen gewissen Abstand fortgedrängt und so in seiner Bindung gelockert. In diesem Sinne wollen wir im Gegensatz zur „Bindung" von einer „Lockerung" eines Valenzelektrons und von „gelockerten Valenzelektronen" sprechen. Es liegt auf der Hand, daß die „Lockerung" eines Elektrons das Vorhandensein einer chemischen Verbindung von Atomen zur Voraussetzung hat. Da ferner die auf das gelockerte Elektron wirkende abstoßende Kraft eine wechselseitige zwischen Elektronen ist, so müssen im allgemeinen in einer Verbindung gleichzeitig mehrere gelockerte Valenzelektronen vorkommen. Außer diesen gelockerten Elektronen müssen aber auch gesättigte Valenzelektronen in dem Molekül vorhanden sein, da sie die Bindung der einzelnen Atome in der Molekülkonfiguration bewirken müssen. Es ist darum möglich, daß von einem Molekül gelockerte Valenzelektronen abgetrennt werden, ohne daß das Molekül selbst dissoziiert wird.

Die vorstehenden Beziehungen sind in der Fig. 3 schematisch ausgedrückt; sie stellt eine

wesentlich auch hinsichtlich der Stärke der Bindung der Valenzelektronen an die positiven Sphären des eigenen Atoms. Vgl. diese Zeitschr. **3**, 405, 1902 und weiter unten § 3.

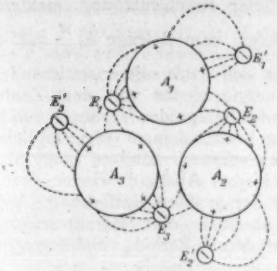


Fig. 3.

Verbindung von drei gleichartigen zweiwertigen Atomen dar; die drei Valenzelektronen E_1, E_2, E_3 sind gesättigt und binden die Atome zusammen; die drei Valenzelektronen E'_1, E'_2, E'_3 sind dagegen infolge der Konfiguration des Moleküls ungesättigt und gelockert.

Bei der Bildung einer Verbindung mit gelockerten Valenzelektronen wird ein Teil der Energie, welche an den sich sättigenden Valenzelektronen frei wird, dazu verwendet, eine Arbeit $a V_u$ $(a < 1)$ zu leisten, entgegen den elektrischen Kräften an den gelockerten Valenzelektronen. An den Valenzstellen erster Art einer solchen Verbindung wird demnach bei der Bildung Arbeit frei, dagegen wird Arbeit konsumiert an den Valenzstellen zweiter Art. Trennt man ein gelockertes Elektron von seinem Atom ab, so hat man dabei entgegen der elektrischen Anziehung eine Arbeit zu leisten, die nunmehr um den Betrag $a V_u$ kleiner als V ist; die maximale potentielle Energie eines gelockerten Valenzelektrons nach der Abtrennung von seinem Atom sei $V_o = V_u\ (1 - a)$, die Zahl a sei der Lockerungskoeffizient[1]) genannt. Nach unserer Hypothese soll diese Energie V_o bei der Rückkehr des abgetrennten gelockerten Elektrons in sein Molekül in einem Bandenspektrum ausgestrahlt werden können. Dieses stellt einen dritten Fall eines Bandenspektrums dar; dieses ist charakteristisch für die Lockerung des Elektrons in dem betreffenden Molekül.

Nach dem Vorstehenden sind auf Grund unserer Hypothese[1]) über die elektrische Struktur des chemischen Atoms folgende Arten von chemischen Verbindungen oder Molekülen möglich: 1. Moleküle, welche nur gesättigte Valenzelektronen enthalten; 2. Moleküle, welche außer gesättigten auch noch ungesättigte Valenzelektronen besitzen; 3. Moleküle, in welchen gesättigte und gelockerte Valenzelektronen vorkommen; 4. Moleküle, welche gleichzeitig die drei Arten der Bindung von Valenzelektronen aufweisen. Gemäß dem Vorstehenden haben wir auch drei Fälle von Bandenspektren zu unterscheiden, entsprechend den drei Arten der Bindung von Valenzelektronen; im allgemeinsten Fall kann ein Molekül gleichzeitig diese drei Arten von Bandenspektren besitzen. Den drei Arten von Bandenspektren sind für das einzelne Valenzelektron die maximalen Energien V_u, V_o und V_g zuzuordnen, diese werden nach unserer Hypothese bei der Wiederanlagerung des abgetrennten ungesättigten, gelockerten bez. gesättigten Valenzelektrons in elektromagnetische Strahlungsenergie[2]) verwandelt. Aus dem Vorstehenden ergibt sich als notwendige Folgerung, daß alle Spektra, welche charakteristisch sind für bestimmte Bindungen in einem Molekül (Verbindungsspektra), Bandenspektra sind.

§ 2. Spektrale Lage und Bau der Bandenspektra.

Die nachstehenden Folgerungen gelten für die drei charakterisierten Arten von Bandenspektren. Es sei $V(V_u, V_g, V_o)$ die maximale potentielle Energie eines aus seiner Bindung gelösten Valenzelektrons, V sei in Erg ausgedrückt. Die kleinste Wellenlänge, welche das Valenzelektron bei seiner Wiederanlagerung emittieren kann, besitzt dann gemäß dem

1) Der Lockerungskoeffizient a kann so groß und V_o so klein werden, daß das gelockerte Valenzelektron unter Aufwand von sehr geringer Energie beispielsweise durch die thermische Translationsenergie von seinem Molekül abgetrennt werden kann; es entsteht dann ein positiv geladenes Molekül und ein freies Elektron. In diesem Fall ist ein Aggregat derartiger Moleküle bereits bei niedriger Temperatur partiell elektrisch dissoziiert und besitzt metallische Leitfähigkeit (metallische Dissoziation). Von der elektrolytischen Dissoziation dagegen, beispielsweise von $NaCl$, haben wir uns auf Grund der hier entwickelten Anschauungen folgende Vorstellung zu bilden. Das gesättigte Valenzelektron des metallischen Radikals (Na) bleibt an das metalloidale Radikal (Cl) gebunden (Reaktion R_1), seine Bindung an das eigene Atom (Na) wird gelöst (Reaktion R_2), indem dessen positive Sphären durch Anlagerung von neutralen Wassermolekülen (Reaktion R_3) gesättigt werden; die Reaktion R_2 bindet Energie, während R_3 Energie frei macht. Wir kommen so zu der Folgerung, daß die elektrolytische Dissoziation durch eine Hydratation der entstehenden Ionen nicht begleitet, sondern bedingt wird.

1) Diese Zeitschr. **8**, 883, 1907.

2) Zur Vermeidung eines Mißverständnisses ist vielleicht folgende Bemerkung nicht überflüssig. Wenn hier von der Verwandlung potentieller Energie der Valenzelektronen in Strahlungsenergie gesprochen wird, so soll dieser Fall nur als ein Spezial- und Grenzfall der Betrachtung unterzogen werden. Es ist auch möglich, daß die potentielle Energie der sich wieder anlagernden Valenzelektronen in molekulare kinetische Energie verwandelt wird. Dieser Fall, die Beziehung zwischen thermischer Energie, Emission und Absorption in Bandenspektren, ist Gegenstand der Thermodynamik der Bandenspektra; diese ist allerdings auf die hier entwickelten Anschauungen zu basieren. Ebensowenig wie auf die Abhängigkeit der Bandenspektra von der Temperatur wird hier auf die Einflüsse eingegangen, welche der Aggregatzustand und das Lösungsmittel auf die Lage der Bandenspektra bei ungeänderter Konstitution ihres Moleküls ausüben. Die Untersuchung dieses Einflusses ist ebenfalls auf die hier gegebene energetische Grundlage zu basieren.

Planckschen Gesetz $\left(e = h_0 n = h_0 \frac{c}{\lambda}\right)$ den Wert

$$\lambda = \frac{h_0 c}{e} = \frac{h_0 c}{V} = \frac{6{,}55 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{V} = \frac{1{,}86 \cdot 10^{-16}}{V}.$$

Die Größe von V bestimmt darum für das zugehörige Bandenspektrum die spektrale Lage, indem durch V im Planckschen Gesetz eine Wellenlänge festgelegt wird, oberhalb welcher alle Wellenlängen der zugehörigen Bandenlinien liegen müssen. Ist also eine Bande nach Ultraviolett abschattiert oder, mit anderen Worten, läuft sie in der Richtung Rot-Ultraviolett, so kann sie nicht, wie es die unbeschränkte Deslandressche Bandenformel fordern würde, bis zu beliebigen kleinen Wellenlängen laufen, sondern muß im Ultraviolett eine bestimmte Grenze haben.

Wie die Beobachtung zeigt, umfaßt ein Bandenspektrum im allgemeinen außerordentlich viele Wellenlängen. Andererseits kann sich nach unserer Theorie die für die Ausstrahlung disponible Energie nur auf eine beschränkte Anzahl von Wellenlängen gemäß dem Planckschen Elementargesetz verteilen. Wir müssen demnach folgern, daß bei der Wiederanlagerung eines einzelnen Valenzelektrons zeitlich hintereinander nicht alle Wellenlängen des zugehörigen Bandenspektrums emittiert werden; wohl aber mögen Valenzelektronen derselben Art auf verschiedenen Wegen sich wiederanlagern und darum dieselbe Energiemenge V in verschiedenen Wellenlängen ausstrahlen.

Indem wir dem vorstehenden Gedanken nachgehen, kommen wir dazu, folgenden Mechanismus für das Zustandekommen einer Bande zu vermuten. In Fig. 4 bezeichnet Z die Lage

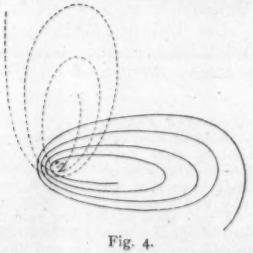


Fig. 4.

des ruhenden gebundenen Valenzelektrons in einem Atom oder Molekül. Der elektrischen Anziehung folgend, nähert sich das abgetrennte Valenzelektron auf der ausgezogenen Kurve dem Zentrum Z; in der Phase der größten Annäherung (Perihel) erfährt es eine beträchtliche Beschleunigung und strahlt darum in der Periode dieser Beschleunigung elektromagnetische Energie vom Betrage $h_0 \frac{c}{\lambda_1}$ aus. Hierauf entfernt es sich dank seiner restierenden kinetischen Energie wieder von dem Zentrum O; es kann indes infolge des Verlustes von Energie nicht mehr bis zu seinem ursprünglichen Abstand sich entfernen, sondern biegt bereits in einem kleineren Abstand wieder zurück. In der Phase der größten Entfernung (Aphel) erfährt es abermals eine Beschleunigung und strahlt in deren Periode elektromagnetische Energie im Betrage $h_0 \frac{c}{\lambda'_2}$ aus. Hierauf erfolgt wieder eine Annäherung und eine Ausstrahlung vom Betrage $h_0 \frac{c}{\lambda_2}$ usw. Bei seiner Wiederanlagerung auf der ausgezogenen Kurve strahlt also das betrachtete Elektron zeitlich hintereinander die Wellenlängen λ'_1, λ_1, λ'_2, λ_2, λ'_3, λ_3 . . . aus. Wie man leicht sieht, sind die im Aphel ausgestrahlten Wellenlängen alle größer als die im Perihel ausgestrahlten Wellenlängen; ferner ist, wie man leicht sieht,

$$\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3 \ldots \text{ und } \lambda'_1 > \lambda'_2 > \lambda'_3 \ldots$$

Bei der Wiederanlagerung eines Valenzelektrons wird demnach eine Reihe von Linien emittiert, welche von einer unteren Grenze, einer „Kante", in der Richtung von Ultraviolett nach Rot laufen und zeitlich abwechselnd mit ihnen eine Reihe von Linien, welche von einer oberen Grenze, Kante, in der Richtung von Rot nach Ultraviolett laufen. Statt daß die Wiederanlagerung unseres Valenzelektrons auf der ausgezogenen Kurve erfolgt, kann sie auch auf einem anderen Wege sich vollziehen, wie durch die gestrichelte Kurve angedeutet ist. In diesem Falle werden zwar andere Wellenlängen emittiert, sie sind indes von den bereits erhaltenen Wellenlängen nicht viel verschieden und ordnen sich ebenfalls wie diese und zwischen diesen in zwei einander entgegenlaufenden Reihen an.

Die Gesamtheit der Linien, welche das betrachtete Valenzelektron auf den verschiedenen

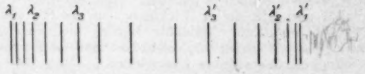


Fig. 5.

möglichen Wegen seiner Wiederanlagerung emittieren kann, konstituiert eine Bande, deren theoretisch zu erwartende Struktur in der Fig. 5 dargestellt ist. Gemäß unserer Theorie besteht also eine vollständige Bande aus zwei Teilen, einer nach Rot und einer nach Ultraviolett zu abschattierten Bande.

Vergleichen wir zunächst die vorstehende theoretische Folgerung mit der Erfahrung, so finden wir, daß zwar sowohl nach Rot als nach Violett abschattierte Banden beobachtet worden sind. Indes hat man bis jetzt für ein Atom oder Molekül entweder nur die eine Art oder nur die andere Art von Banden aufgefunden. Daß man nicht auch für dasselbe Element die zu der vorhandenen Bande in entgegengesetzter Richtung laufende Bande, wie sie unsere Theorie fordert, beobachtet hat, mag darin seinen Grund haben, daß diese koordinierte Bande zu weit im Ultrarot oder Ultraviolett liegt, als daß sie bis jetzt beobachtet hätte werden können. Immerhin aber scheint bereits ein Fall vorzuliegen, in welchem die zwei Teile unserer theoretischen Bande aufgefunden sind. Die bekannten Cyanbanden bei λ 4606; λ 4216; λ 3883; λ 3590 sind nach Ultraviolett abschattiert. A. S. King[1]) hat außer ihnen durch verlängerte Exposition bei λ 3160 und 3405 Banden erhalten, welche nach Rot abschattiert sind.[2])

§ 3. Lage der Bandenspektra der ungesättigten Elektronen.

Die kinetische Energie, welche ein Kathodenstrahl besitzen muß, damit er von einem neutralen Atom ein ungesättigtes Valenzelektron durch seinen Stoß abtrennen kann, ist für die metalloidalen Elemente von der Ordnung $\varepsilon \cdot V$, wo die Ionenladung ε gleich $3{,}2 \cdot 10^{-10}$ stat. Einh., die Ionisierungsspannung[3]) V gleich 30 Volt oder 10^{-1} stat. Einh. ist. Diese Energie $3{,}2 \cdot 10^{-11}$ Erg setzen wir in erster Annäherung gleich der potentiellen Energie V_u eines ungesättigten Valenzelektrons. Das Bandenspektrum, welches bei der Wiedervereinigung eines solchen Elektrons mit seinem positiven Atomrest emittiert wird, muß dann oberhalb der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{1{,}86 \cdot 10^{-16}}{3{,}2 \cdot 10^{-11}} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 0{,}06\ \mu$$

liegen. Die nach Rot abschattierten Banden dieses Spektrums dürften demnach überwiegend im äußersten Ultraviolett ($\lambda < 0{,}18\ \mu$) liegen und sich der Beobachtung entziehen. Dagegen können die koordinierten nach Ultraviolett abschattierten Banden im photographierbaren Teil des Spektrums liegen. In der Tat sind die bekannten Banden der metalloidalen Elemente, welche durch die Ionisierung dieser Elemente zur Emission gebracht werden, überwiegend nach Ultraviolett abschattiert, soweit sie im photographierbaren Spektrum liegen. Unterhalb von $\lambda = 0{,}18\ \mu$ besitzen die metalloidalen Elemente sehr intensive Absorption; die Struktur ihrer Absorptionsspektra unterhalb $\lambda = 0{,}18\ \mu$ ist indes noch nicht festgestellt worden.

Es ist möglich, daß die metalloidalen Elemente außer den Valenzelektronen, für welche nach unserer Erfahrung V von der Ordnung $3{,}2 \cdot 10^{-11}$ Erg ist, noch andere Valenzelektronen besitzen, für welche V_u größer ist; im umgekehrten Verhältnis zu V_u ist dann die minimale Wellenlänge des Bandenspektrums dieser Valenzelektronen kleiner.

Was die metallischen Elemente betrifft, so wissen wir, daß die Ionisierungsspannung und darum wohl auch V_u ihrer ungesättigten Valenzelektronen kleiner ist als bei den metalloidalen Elementen. Wir dürfen darum für sie im photographierbaren Teil des Spektrums Banden erwarten, welche nach Rot abschattiert sind.

§ 4. Lage der Bandenspektra der gesättigten Elektronen.

Die Kohlensäure dürfen wir als gesättigte Verbindung betrachten; wir haben also anzunehmen, daß im Kohlesäuremolekül vier negative Valenzelektronen des Kohlenstoffs durch positive Sphären der zwei Sauerstoffatome abgesättigt sind und je zwei negative Valenzelektronen der Sauerstoffatome durch positive Sphären des Kohlenstoffatoms, daß also im Kohlensäuremolekül 8 gesättigte Valenzelektronen vorkommen. Die molare Bildungswärme der Kohlensäure aus isolierten Atomen stellt für die 8 Valenzen die Energie $4n\ (V_g^C + V_g^O)$ dar, wo n die Molekülzahl ist; sie beträgt für das g-Molekül 161660 g cal. Denn nach J. Thomsen (Thermochem. Untersuch. IV) beträgt die Verbrennungswärme (S. 257) des isolierten Kohlenstoffs 135340, die Bildungswärme (S. 316) des Sauerstoffmoleküls 26320 g cal. Nehmen wir nun in erster Annäherung an, daß die 8 Bindungen energetisch gleichwertig sind, so ist $n \cdot V_g = 20207$ g cal. $= 20207 \cdot 4{,}2 \cdot 10^7$ Erg pro g-Molekül. Da das g-Molekül bei 0^0 und 760 mm Druck $n = 1/1{,}2 \cdot 10^{24}$ Moleküle enthält, so berechnet sich als untere Grenze für die Lage des Bandenspektrums der Kohlensäure die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{1{,}86 \cdot 10^{-16}}{20207 \cdot 4{,}2 \cdot 10^7 \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-24}} = 1{,}93 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 1{,}93\ .$$

Die Beobachtung[1]) hat in der Tat festgestellt, daß Kohlensäure ein Bandenspektrum besitzt; die Banden sind nach längeren Wellen zu ab-

1) A. S. King, Astrophys. J. **14**, 323, 1901.
2) Vergl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie II, S. 486.
3) Diese Zeitschr. **5**, 51, 1904. P. B. Pentscheff, diese Zeitschr. **7**, 463, 1906.

1) W. H. Julius, Arch. Néerl. **22**, 310, 1888; K. Ångström, Wied. Ann. **39**, 267, 1890; F. Paschen, Wied. Ann. **50**, 409, 1893; **51**, 1, 40, **52**, 209, **53**, 334, 1894.

schattiert; die Kanten der Banden haben die Wellenlängen λ 2,6; λ 4,3; λ 12,5—16 μ.

Erheblich unsicherer ist die nachstehende Berechnung der Lage des Bandenspektrums des Wassers. Wir betrachten dieses als eine gesättigte Verbindung, nehmen also in ihm 4 gesättigte negative Valenzelektronen an. Die Verbrennungswärme des molekularen Wasserstoffs für molekularen Sauerstoff beträgt für das g-Molekül 67520 g cal. Um die Bildungswärme des Wassers aus isolierten Atomen zu erhalten, haben wir hierzu die halbe Bildungswärme des Sauerstoffmoleküls und die Bildungswärme des Wasserstoffmoleküls zu addieren; jene ist nach Thomsen 13160 g cal; diese kennen wir nicht, ist aber schwerlich größer als 28000 g cal. Die Bildungswärme des Wassers aus isolierten Atomen beträgt demnach angenähert $2n\,(V_g^H + V_g^O) = 108680$ g cal. Wegen der Dissymmetrie zwischen Wasserstoff und Sauerstoff ist es nun unwahrscheinlich, daß diese Energiemenge auf die 4 Bindungen im Wasser gleichmäßig zu verteilen ist. Tun wir dies, so erhalten wir für die kleinste mögliche Wellenlänge einen zu großen Wert, nämlich $\lambda = 1{,}14\ \mu$; teilen wir jene Energie nur zwei Valenzen zu, so erhalten wir λ sicher zu klein, nämlich $\lambda = 0{,}57\ \mu$. Wir können darum lediglich behaupten, daß die kleinste Wellenlänge der Kanten des Bandenspektrums von Wasser oberhalb 0,57 μ liegen muß. Die Beobachtung hat festgestellt, daß Wasser ein Bandenspektrum besitzt, dessen erste Banden nach längeren Wellen zu abschattiert sind; ihre Kanten haben die Wellenlängen λ 0,73; λ 0,82; λ 1,5; λ 3 μ.

Das Plancksche Elementargesetz gestattet auf Grund unserer Hypothese lediglich eine theoretische untere Grenze für die Lage des Bandenspektrums zu berechnen. In Wirklichkeit kann das Bandenspektrum beträchtlich oberhalb dieser theoretischen Grenze liegen. Es ist darum auffallend, daß im Falle der Kohlensäure und des Wassers das beobachtete Bandenspektrum so dicht bei seiner theoretischen Grenze beginnt.

Es ist wahrscheinlich, daß zwei im Wassermolekül enthaltene Valenzelektronen die größte Bindungsenergie V_g haben, welche überhaupt bei gesättigten Valenzelektronen vorkommt. Wir dürfen darum vermuten, daß alle Bandenspektra [1]) gesättigter Valenzelektronen oberhalb der Wellenlänge $\lambda = 0{,}7\ \mu$, also im Ultrarot liegen. Besitzt darum eine chemische Verbindung unterhalb 0,7 μ ein Bandenspektrum, so dürfen wir vermuten, daß in seiner Konstitution ungesättigte oder gelockerte Valenzen vorkommen.

1) Vgl. W. W. Coblentz, Bericht über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und ultraroten Absorptionsspektren, Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 7. 1907.

Um ein Mißverständnis zu vermeiden, sei noch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Bandenspektra der gesättigten Valenzelektronen eine konstitutive Eigenschaft des Moleküls sind, daß also im allgemeinen die Bandenspektra desselben gesättigten Valenzelektrons eines Atoms in verschiedenen chemischen Verbindungen voneinander verschieden sind, selbst dann, wenn es in diesen durch gleichartige Atome gebunden wird. Diese Folgerung gilt auch für die Bandenspektra der gelockerten Valenzelektronen.

Der Grund dafür, daß die Bandenspektra der gesättigten und gelockerten Valenzelektronen eines Moleküls eine konstitutive Eigenschaft sind, liegt darin, daß der energetische Wert V_g bez. V_o der Bindung bez. Lockerung eines Valenzelektrons von der Konfiguration des Moleküls abhängt. Demgemäß ist auch die Bildungs- oder Verbrennungswärme einer Verbindung eine konstitutive Eigenschaft. So beträgt die Verbrennungswärme des Propylens 492700 g cal, diejenige des mit ihm isomeren Trimethylens 499400 g cal; darum ist zu vermuten, daß auch die ultraroten Absorptionsspektren der zwei Substanzen voneinander verschieden ist. Im Benzol haben die Bindungen der gesättigten Kohlenstoffvalenzen andere energetische Werte V_g als im Hexan; in der Tat sind nach Coblentz die ultraroten Absorptionsspektra der beiden Substanzen beträchtlich voneinander verschieden. Noch größer dürfte der Unterschied zwischen den Bandenspektren der zwei isomeren Körper Dipropargyl (Verbrennungswärme 882880 g cal) und Benzol (Verbrennungswärme 799350 g cal) sein und zwar nicht bloß im Ultrarot, sondern vor allem unterhalb λ 0,7 μ.

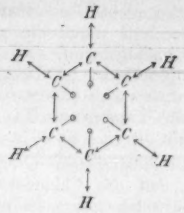
Wenn indes in einer Reihe verschiedener Verbindungen die in ihnen vorkommenden homologen Bindungen gesättigter Valenzelektronen energetisch gleichwertig sind, dann sind die ultraroten Absorptionsspektra dieser Verbindungen identisch. Für diese Folgerung läßt sich nachstehende Bestätigung anführen. Nach J. Thomsen setzen sich die Bildungswärmen von Äthan, Propan, Butan, Pentan, Hexan additiv aus den in ihnen vorkommenden Bindungen ($H \leftrightarrow C$ und $C \leftrightarrow C$) zusammen; nach Coblentz sind die ultraroten Absorptionsspektra von Hexan C_6H_{14}, Oktan C_8H_{18}, Dodecan $C_{12}H_{26}$, Tetracosan $C_{14}H_{30}$, usw. identisch; in der Lage der Hauptbanden stimmen mit ihnen die Spektra von Äthan und Butan überein.

§ 5. Lage der Bandenspektra der gelockerten Valenzelektronen.

Bezüglich der potentiellen Energie V_o der gelockerten Valenzelektronen besitzen wir noch

keine Zahlenwerte; gemäß der Gleichung $V_o = V_u$ (1—*a*) können wir lediglich behaupten, daß sie kleiner ist als die potentielle Energie der ungesättigten Valenzelektronen, und demnach folgern, daß ihre Bandenspektra oberhalb größerer minimaler Wellenlängen liegen als die Bandenspektra der ungesättigten Elektronen, und zwar muß sich das Bandenspektrum eines gelockerten Valenzelektrons um so weiter in der Richtung Ultraviolett-Ultrarot verschieben, je größer der Lockerungskoeffizient *a* wird. Wir dürfen also erwarten, daß im photographierbaren Spektrum nicht bloß nach Ultraviolett, sondern auch nach Rot abschattierte Banden der gelockerten Elektronen auftreten. Da die Bandenspektra der gesättigten Elektronen oberhalb $\lambda = 0{,}7\ \mu$ liegen, so dürfen wir daraus, daß ein Molekül unterhalb 0,7 μ ein Bandenspektrum besitzt, das nicht einem ungesättigten Elektron angehört, die Folgerung ziehen, daß in dem Molekül gelockerte Valenzelektronen vorkommen.

Ein derartiges Molekül, welches unterhalb $\lambda = 0{,}7\ \mu$ ein Bandenspektrum besitzt, ist das Benzolmolekül C_6H_6; seine Banden haben ihre Kanten bei λ 0,233; λ 0,238; λ 0,243; λ 0,248; λ 0,254; λ 0,260; λ 0,268; sie sind in der Richtung nach Rot abschattiert. Wir dürfen nach unserer Theorie diese Banden nicht den gesättigten Valenzelektronen zueignen, welche zwischen den Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen oder zwischen den Kohlenstoffatomen untereinander eine Bindung herstellen und das Benzolmolekül zusammenhalten; denn die Bandenspektra dieser gesättigten Elektronen liegen im Ultrarot; wir müssen jene Banden vielmehr als die Spektra von gelockerten Valenzelektronen der Kohlenstoffatome im Benzolmolekül erklären. Aus spektralanalytischen Gründen haben wir darum für das Benzolmolekül eine merkwürdige Konstitution zu vermuten; diese ist dadurch ausgezeichnet, daß in ihm negative Valenzelektronen des Kohlenstoffs nicht bloß ungesättigt, sondern sogar gelockert sind; nach unseren obigen Darlegungen ist bei der Bildung des Benzolmoleküls in seinen gelockerten Valenzen nicht nur keine Bindungsenergie produziert, sondern im Gegenteil konsumiert worden. Drückt das Zeichen $\leftrightarrow$ die Bindung zwischen zwei Atomen durch zwei gesättigte Valenzelektronen aus, das Zeichen —o die Lockerung eines Valenzelektrons, so haben wir aus spektralanalytischen Gründen für das Benzolmolekül die in nachstehendem Schema dargestellte Konstitution zu vermuten. Hierbei mögen aus Symmetriegründen drei der sechs gelockerten Valenzelektronen auf der einen, drei auf der anderen Seite des Benzolringes liegen. Eine solche Konstitution des Benzols liefert, wie leicht zu



Benzol.

sehen ist, nur ein Ortho-, ein Meta- und ein Parabiderivat.

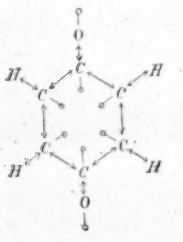
Wie vor allem W. N. Hartley[1]) gezeigt hat, besitzen auch alle Derivate des Benzols, welche den Benzolring enthalten, Bandenspektra unterhalb $\lambda = 0{,}7\ \mu$, und zwar wird durch Substitution und Kondensation das Bandenspektrum der gelockerten Valenzen in der Richtung nach Rot verschoben; wir dürfen darum vermuten, daß durch diese chemischen Prozesse der Lockerungskoeffizient der gelockerten Valenzen des Benzolringes vergrößert wird. Addiert man dagegen zum Benzol Wasserstoffatome, sättigt man also gelockerte Valenzen des Benzols, so muß, wie es auch der Fall ist, das charakteristische Bandenspektrum abrupt verschwinden.

Daß in den Benzolderivaten durch die charakterisierte eigenartige Konstitution des Benzolringes Absorption und Farbe unterhalb $\lambda = 0{,}7\ \mu$ bedingt wird, erscheint zweifellos; ob aber auch die Farbe und Absorption in den Azofarbstoffen und ähnlichen Substanzen (Chinonen) ausschließlich durch den Benzolring bedingt wird, muß man vom physikalischen Standpunkt aus als fraglich bezeichnen. Es ist wohl möglich, daß durch die Parastellung der Sauerstoffatome oder *NH*-Gruppen in den Chinonen, der Stickstoffatome in den Azobenzolen die Lockerung der gelockerten Valenzelektronen des Benzolringes gesteigert wird. Noch wahrscheinlicher aber ist, daß bei einem derartigen Einbau von *O*, *N* und *NH* in das Benzolderivat an diesen Atomen selbst Valenzelektronen gelockert werden, so daß wir außer dem Bandenspektrum der gelockerten Kohlenstoffvalenzen des Benzolringes noch die Bandenspektra der gelockerten Stickstoff- und Sauerstoffvalenzen erhalten. Und zwar scheinen diese Bandenspektra, verglichen mit demjenigen des Benzolringes, weiter nach dem Ultraviolett zu liegen, so daß im sichtbaren Spektrum ihre nach Ultraviolett zu abschattierten Banden auftreten. Soweit ich diese Vermutung an dem vorliegenden Beobachtungsmaterial prüfen konnte, fand ich sie bestätigt. Daß diese Absorptions-

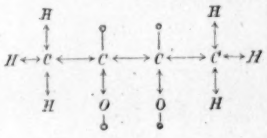
1) Vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie III, 175.

banden, welche nicht dem Benzolring selbst angehören, sondern durch die sog. chinoide Konstitution bedingt sind, nach Ultraviolett, also entgegengesetzt zu den Benzolbanden abschattiert sind, ist auch daraus zu folgern, daß in ihnen keine Fluoreszenz bei der Lichtabsorption auftritt (vergl. § 6).

Aus spektralanalytischen Gründen ist also zu vermuten, daß das Chinonmolekül die in nachstehendem Schema dargestellte Konstitution besitzt, daß also in ihm außer den sechs ge-



Chinon.



Diazetyl.

lockerten Valenzen des Benzolringes noch zwei gelockerte Sauerstoffvalenzen vorkommen. Diese letzteren bewirken vermutlich die Absorption des Chinons im Blau und somit dessen gelbliche Färbung, während jenen die ultravioletten Absorptionsbanden [1]) des Chinons bei λ 0,280 und λ 0,227 μ zuzueignen sind. Diazetyl besitzt bei λ 0,417 μ eine Absorptionsbande [2]); seine Konstitution ist darum vermutlich durch das beigegebene Schema darzustellen. Analog wie in Diazetyl dürften gelockerte Valenzelektronen in den übrigen organischen Substanzen vorkommen, welche unterhalb $\lambda = 0{,}7\ \mu$ Absorption und darum Farbe besitzen, ohne daß sie einen Benzolring enthalten. Derartige Substanzen sind von A. Hantzsch [3]) und anderen studiert worden.

1) W. N. Hartley, J. J. Dobbie und A. Lauder, Rep. Brit. Ass. S. 99, 1902; H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie III, 268, 493.

2) E. C. C. Baly und A. W. Stewart, Astrophys. Journ. **24**, 133, 1906.

3) A. Hantzsch, Chem. Ber. **32**, 575, 1899; **39**, 2478, 1906; **40**, 1523, 1533, 1907.

Ich habe leider erst zur Zeit der Korrektur der vorliegenden Abhandlung bemerkt, daß Hantzsch auf chemischem Wege zu denselben Folgerungen über die farbengebende Bedeutung der chinoiden Konstitution gekommen ist wie ich hier auf physikalischem Wege. Ich konnte darum die obigen spektralanalytischen Anschauungen nicht an dem reichen chemischen Material prüfen, das Hantzsch systematisch geschaffen hat. Soweit ich es bis jetzt durchgesehen habe, ist in fast allen Fällen am besten die von Hantzsch vermutete Konstitution organischer Körper, welche im sichtbaren Spektrum Licht absorbieren, vereinbar mit den hier entwickelten Anschauungen. Insbesondere deckt sich Hantzschs Umlagerungstheorie der Indikatoren mit den obigen spektralanalytischen Folgerungen. J. Stark.

Es sei hier nicht weiter auf die schwierigen Konstitutionsfragen eingegangen, welche die chemischen Verbindungen stellen, welche Bandenspektra unterhalb $\lambda = 0{,}7\ \mu$ besitzen. Es sei nur allgemein bemerkt, daß wir aus dem Auftreten solcher Spektra bei Ozon, Stickstoffoxyden, Uranylverbindungen, Cyan usw. schließen dürfen, daß in den Molekülen dieser Körper gelockerte Valenzen vorkommen. Ferner folgt ohne weiteres aus dem vorhergehenden, daß eine abrupte Änderung des Absorptionsspektrums (Farbe) einer gelösten Verbindung (Indikator) infolge des Zusatzes einer anderen Substanz bedingt wird durch eine abrupte Änderung der Konstitution (Phenolphtalein, Paranitrophenol). Die elektrolytische Dissoziation oder Ionenbildung bedingt nicht das charakteristische Absorptionsspektrum des Indikators, vielmehr erfolgt die abrupte Änderung der Konstitution vor der Dissoziation; diese ist erst an dem konstitutiv geänderten Molekül möglich; das Absorptionsspektrum des konstitutiv geänderten nicht dissoziierten Moleküls und dasjenige des aus ihm gebildeten gleich konstituierten Ions sind nahezu oder vollständig gleich. Endlich sei auf die theoretische Folgerung hingewiesen, daß Moleküle, welche Bandenspektra gelockerter Elektronen besitzen, kleine Bildungswärmen, bezogen auf isolierte Atome, und darum sehr häufig negative Bildungswärmen (endotherme Verbindungen), bezogen auf verbundene Atome, haben müssen. Dies ist in der Tat der Fall.

§ 6. Wirkungen der Lichtabsorption in Bandenspektren.

Die nachstehenden Sätze sind leicht aus den oben gegebenen theoretischen Darlegungen abzuleiten.

Die Absorption des Lichtes in den nach Rot hin abschattierten Banden der Spektra der ungesättigten und der gelockerten Valenzelektronen hat Ionisierung der absorbierenden Moleküle oder Atome oder mit anderen Worten, Erzeugung von lichtelektrischen Kathodenstrahlen zur Folge und ist von einer Fluoreszenz gemäß der Stokesschen Regel [1]) begleitet. In der Tat hat Ph. Lenard [2]) gefunden, daß Sauerstoff und Stickstoff bei der Absorption von Wellenlängen kleiner als 0,15 μ ionisiert werden. Und der lichtelektrische Effekt (Aussendung freier negativer Elektronen) ist bei einer Reihe von Benzolderivaten [3]) beobachtet worden.

Die Absorption in den nach Ultrarot zu

1) Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 144, 1905.

2) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 1, 486, 1900; **3**, 298, 1900.

3) A. Stoletow, C. R. **106**, 1593, 1888; W. Hallwachs, Wied. Ann. **37**, 666, 1889; G. C. Schmidt, Wied. Ann. **64**, 708, 1898; O. Knoblauch, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 531, 1899; A. Pochettino, Lincei Rend. **15**, 171, 1906.

abschattierten Banden der Spektra der gesättigten Valenzelektronen hat keine Ionisierung (Freiwerden negativer Elektronen), wohl aber eine Fluoreszenz gemäß der Stokesschen Regel und eine partielle oder totale Dissoziation des absorbierenden Moleküls zur Folge.

Die Absorption in den nach Ultraviolett zu abschattierten Banden ist wenig intensiv und außerdem abhängig von einer gleichzeitigen Absorption in den koordinierten Banden; sie ist, wenn überhaupt, nur von einer geringen Fluoreszenz begleitet.

Wir dürfen darum für die nach Ultraviolett abschattierten Absorptionsbanden organischer Substanzen, so für chinoid konstituierte Verbindungen und solche, welche die Nitrogruppe enthalten, keine Fluoreszenz erwarten. Zwar müßten die im äußersten Ultraviolett zu vermutenden nach Rot abschattierten Banden dieser Körper Fluoreszenz zeigen, indes kann sie nicht beobachtet werden. Es ist möglich, daß sich chinoide Körper herstellen lassen, deren nach Rot abschattierte Banden im beobachtbaren Spektrum liegen. Bis jetzt scheint indes von den organischen Substanzen der Benzolring für sich und in seinen Derivaten die einzige organische Struktur zu sein, welche im beobachtbaren Spektrum derartige Banden und darum Fluoreszenzvermögen besitzt (diese Zeitschr. **8**, 81, 250, 1907).

Auf den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und lichtelektrischem Effekt wurde bereits an einer früheren Stelle [1]) hingewiesen, ebenso auf eine andere besondere Eigenschaft [2]) der Absorption in einem Fluoreszenzspektrum.

§ 7. Der Zeeman-Effekt im Bandenspektrum.

An den Bandenlinien eines Gases konnte bis jetzt kein Zeeman-Effekt festgestellt werden. Dieses Fehlen des Effektes haben verschiedene Autoren durch die Annahme zu erklären versucht, daß die Emissionszentra der Bandenlinien positive Ladungen von großer Trägheit seien. Auf Grund der von mir gegebenen Interpretation [3]) der Konstante h_0 in dem Planckschen Strahlungsgesetz ist jene Hypothese abzuweisen. Nach der hier vertretenen Ansicht sind auch die Emissionszentren der Bandenlinien negative Elektronen, nämlich die abtrennbaren Valenzelektronen. Die Tatsache, daß die Bandenlinien nicht den bekannten normalen Zeeman-Effekt wie die Serienlinien zeigen, dürfte folgenden energetischen Grund haben.

H. A. Lorentz hat seiner Theorie des Zeeman-Phänomens die Hypothese zugrunde gelegt, daß auf die Emissionszentren der Spektrallinien quasi-elastische Kräfte wirken, wenn sie aus ihrer Gleichgewichtslage deformiert werden, daß also ihre potentielle Energie eine quadratische Funktion des Abstandes von der Gleichgewichtslage sei. Und von J. Larmor[1]) ist dann allgemein gezeigt worden, daß der normale Zeeman-Effekt nach Richtung und Größe in der bekannten Weise erhalten wird, wenn die potentielle Energie der Emissionszentren gleich einer homogenen quadratischen Funktion ihrer deformierten Konfiguration gesetzt wird. Daß die Beobachtung des Zeeman-Effektes in vielen Fällen in Übereinstimmung mit der Lorentzschen Theorie steht, spricht zugunsten jener zugrunde gelegten Hypothese. Und diese ist auch in der Tat, wenigstens in erster Annäherung, auf die Deformation des positiven Ringes von negativen Elektronen anwendbar, den ich als Modell der positiven Elektrizität bezeichnet habe; nach der von mir vertretenen Ansicht sind ja die nicht abtrennbaren negativen Elektronen dieses Ringes die Emissionszentren der Serienlinien.

Anders steht es mit den Bandenlinien; nach der hier vertretenen Ansicht sind ihre Emissionszentren die abtrennbaren negativen Valenzelektronen. Deren potentielle Energie in bezug auf ihre Gleichgewichtslage im Atom oder Molekül ist nicht eine quadratische Funktion des Abstandes und die auf sie wirkenden Kräfte können nicht mit quasi-elastischen Kräften identifiziert werden. Auf die Bandenlinien, welche bei der Wiederanlagerung von Valenzelektronen im Magnetfeld emittiert werden,

1) Diese Zeitschr. **8**, 81, 1907.
2) Diese Zeitschr. **7**, 360, 1906.
3) Diese Zeitschr. **8**, 882, 1907.

1) J. Larmor, Aether and matter. Cambridge 1900, S. 349.

Spektra	Kontin. Spektrum (Röntgenstr.)	Linienspektra (Serienspektra)		Bandenspektra		
Emissionszentren	Freie Elektronen (abgetrennte Valenzelektr.)	Ringelektronen (nicht abtrennbar)		Valenzelektronen (abtrennbar)		
				ungesättigte	gesättigte	gelockerte
Träger	Freie Elektronen	Positive Atomionen (ionisierte Elektronenringe)	Neutrale Atome (neutralisierte Elektronenringe) in und außer Molekülen	Isolierte Atome, Moleküle	Moleküle	Moleküle

dürfen wir darum die Lorentzsche Theorie nicht anwenden; keinesfalls können sie den normalen Zeeman-Effekt der Serienlinien zeigen.

§ 8. Systematik der Spektra.

Die Aussage der beigefügten Tabelle über das Spektrum der freien Elektronen, der Ringelektronen im positiven Atomion und der Valenzelektronen ist in früheren Mitteilungen und in der vorstehenden begründet worden; neu ist in ihr die Hypothese, daß auch die Ringelektronen im neutralisierten Atom Linienspektra besitzen; es wird vermutet, daß diese bei den meisten Elementen, ausgenommen bei den seltenen Erden, im äußersten Ultraviolett liegen und bei der Ionisierung des neutralisierten Elektronenringes abrupt in die Serienspektra der positiven Atomionen verwandelt werden. Diese Hypothese mag an anderer Stelle begründet werden.

Greifswald, 20. Dezember 1907.

(Eingegangen 30. Dezember 1907.)

Einfluß von Temperaturänderungen auf die anomale Dispersion in Kristallen.

Von Jean Becquerel.

I.

Einleitung.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich gezeigt, daß die Absorptionsbanden der Kristalle seltener Erden unter dem Einflusse einer Temperaturerniedrigung ein wenig im Spektrum verschoben werden, daß sie große Intensitätsänderungen erfahren, und daß endlich ihre Breite sich proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur ändert.

Ich erinnere daran, daß dieses Gesetz auf Grund von Untersuchungen über die anomale Dispersion aufgestellt worden ist, welche nach der folgenden Methode angestellt wurden: Man läßt ein merklich paralleles Bündel polarisierten Lichtes auf eine Platte fallen, welche parallel zu zweien der Hauptrichtungen des Kristalles geschnitten ist. Diese Platte ist dergestalt orientiert, daß ihre Hauptrichtungen denen eines vor den Spalt eines Spektroskops angeordneten Babinetschen Kompensators parallel sind, und daß der mittlere Streifen senkrecht zu diesem Spalt verläuft. Endlich wird ein Nicolscher Analysator unter einem Winkel von 45^0 gegen die Horizontale geneigt hinter den Spalt gestellt. Dann findet man, daß das Spektrum von schrägen schwarzen Streifen durchfurcht ist, welche in der Nachbarschaft und im Innern der Absorptionsbanden stark verschoben sind.

Die Beobachtung dieser Streifen gestattet nicht nur die Breite der Banden zu erhalten, sondern auch die Änderung der Doppelbrechung bei verschiedenen Temperaturen zu messen, das heißt, die Änderung des einen Brechungsindex in der Nähe solcher Banden, welche nicht beiden Spektren gemein sind.

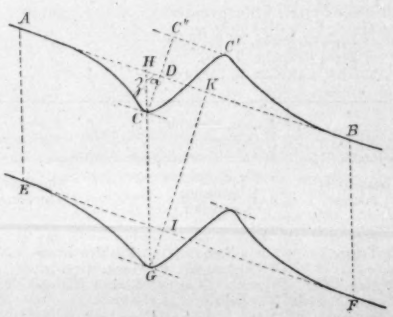
Die Kenntnis der Brechung, welche von einer Gesamtheit von isolierenden Elektronen herrührt, welche sämtlich zur Hervorbringung einer und derselben Absorptionsbande beitragen, gestattet, die Dielektrizitätskonstante dieser Elektronen zu berechnen, und mit Hilfe der Daten, welche sich aus der Untersuchung der magnetooptischen Erscheinungen ergeben, die Gesamtladung und die Gesamtmasse der in einem und demselben Augenblick schwingenden Elektronen, auf die Volumeneinheit bezogen, zu bestimmen.

Wie wir sehen werden, hängen alle diese Größen von der Temperatur ab, und ihre Bestimmung liefert einen weiteren Beitrag für das Studium der Konstitution der Materie.

II.

Messung der Änderungen des Brechungsindex in der Nähe der Absorptionsbanden.

Stellen wir uns in der Figur unter $A\,C\,C'\,B$ einen der Streifen vor, welche eine Absorptionsbande in dem Bezirk $C\,C'$ schneidet. Nehmen wir an, daß diese Bande nur in einem der Hauptspektren der Kristallplatte vorkomme, und daß sie von den Banden des einen wie des anderen Spektrums durchaus getrennt sei. Wenn zwischen A und B keine Bande vorhanden wäre, so würde der Streifen längs der punktierten Linie $A\,D\,B$ verlaufen, welche man auf eine kleine Strecke des Spektrums hin



[1]) Diese Zeitschr. **8**, 929, 1907.

einer Geraden annähern kann. Wir wollen mit h die Entfernung CG zweier benachbarter Streifen bezeichnen und mit z die Entfernung eines der Punkte des Streifens von der Geraden AB; und zwar sollen h und z längs einer Parallelen zu den Linien des Spektrums gemessen sein. Nennen wir die Dicke der Kristallplatte l, so ist die Phasenänderung φ infolge der Störung, welche durch die Bande hervorgerufen wird, gegeben durch:

$$\varphi = \frac{l \Delta n}{\lambda} = \frac{z}{h}. \qquad (1)$$

Wir erhalten somit:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{l} \cdot \frac{z}{h}. \qquad (2)$$

Die größte Änderung Δn tritt in den Punkten C und C' ein, in denen die Tangente an den Streifen zu AB parallel verläuft, und deren in Wellenlängen gemessene Entfernung sich proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur ändert.

Man kann leicht für die Punkte C und C'

$$\varphi = \frac{z}{h}$$

berechnen, indem man entweder das Spektrum selbst oder eine photographische Aufnahme mittels eines Okularmikrometers ausmißt. Man stellt nämlich den Faden des Mikrometers so ein, daß er parallel zur Hauptrichtung AB des Streifens läuft, und mißt

$$CC' = 2CD,$$

indem man den Faden parallel zu AB verschiebt. Alsdann bestimmt man den Winkel α zwischen AB und den Linien des Spektrums, deren Richtung man leicht erhält, wenn man als Lichtquelle eine Bogenlampe wählt und ihre Linien auftreten läßt. Auf diese Weise mißt man

$$z = \frac{CD}{\sin \alpha}.$$

Schließlich mißt man mit senkrecht zu den Linien des Spektrums gestelltem Mikrometerfaden den Abstand zweier aufeinanderfolgender Streifen für zwei Linien des Bogens, AE und BF, die recht nahe an der Absorptionsbande liegen, und leitet daraus mit Leichtigkeit den Abstand der Streifen in der Mitte der Bande ab: der Abstand der Streifen ist nämlich in einem kleinen Teile des Spektrums merklich der Wellenlänge proportional.

Einfacher und mit vollkommen ausreichender Genauigkeit kann man auch zwei aufeinanderfolgende Streifen in der Nachbarschaft der Bande als parallel ansehen. Ist dann der Mikrometerfaden den Streifen parallel, so mißt man CD und somit die kürzeste Entfernung KJ zwischen den beiden Streifen. Das Verhältnis $\frac{CD}{KJ}$ ist die gesuchte Phasenänderung.

Diese Messungen liefern eine recht große Genauigkeit, besonders wenn sie an einer photographischen Aufnahme gemacht werden, weil man bei hinreichend langer Expositionszeit sehr feine Streifen erhält. Die nachstehend verzeichneten Ergebnisse sind für vier Banden des Tysonits erhalten worden; dabei kann die sechste Dezimale als genau angesehen werden.

Tabelle 1. Tysonit.

λ bei 25°	$\overline{\Delta n}$ bei 25°	Δn bei $-188°$	$\frac{\Delta n_{25°}}{\Delta n_{-188°}}$
479,1 $\mu\mu$ (Außerordentliches Spektrum)	+0,0000195 (Mittel aus 10 Messungen)	+0,0001138 (Mittel aus 10 Messungen)	0,171
517,6 $\mu\mu$ (Ordentliches Spektrum)	+0,0000280 (Mittel aus 20 Messungen an 2 Aufnahmen)	+0,0001290 (Mittel aus 30 Messungen an 3 Aufnahmen)	0,217
523,5 $\mu\mu$ (Ordentliches Spektrum)	+0,0000184 (Mittel aus 10 Messungen)	+0,0000733 (Mittel aus 10 Messungen)	0,251
582,5 $\mu\mu$ (Ordentliches Spektrum)	−0,0000368 (Mittel aus 10 Messungen)	+0,0000334 (Mittel aus 20 Messungen an 2 Aufnahmen)	1,102

III.

Berechnung der Dielektrizitätskoeffizienten; deren Veränderlichkeit unter dem Einfluß von Temperaturänderungen.

Die Deutung der bisherigen Ergebnisse in der Dispersionstheorie führt zu wichtigen Folgerungen.

Der Brechungsindex eines durchsichtigen Körpers mit selektiver Absorption läßt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$n^2 = 1 + \sum \frac{\varepsilon_k \vartheta^2 (\vartheta^2 - \vartheta_{ok}^2)}{(\vartheta^2 - \vartheta_{ok}^2)^2 + \vartheta^2 \vartheta'^2_k}. \qquad (3)$$

In diesem Ausdruck ist $2\pi\vartheta$ die Schwingungsperiode einer Lichtschwingung, deren Index n ist. ϑ_{ok} ist ein Parameter, der sich auf eine Gesamtheit von Elektronen k von derselben Natur bezieht, und wenn die Bande, welche durch diese Elektronen hervorgebracht wird, hinreichend fein ist (ϑ'_k klein), so ist $2\pi\vartheta_{ok}$ die Periode, welche der Mitte dieser Bande entspricht.[1]) ϑ'_k ist ein Parameter, welcher der

1) Der Ausdruck für ϑ_{ok} ist in den verschiedenen Theorien der Dispersion verschieden. Dieser Parameter hängt nicht nur von den Konstanten ab, durch welche die Elektronen k charakterisiert werden, sondern auch von den Wechselwirkungen, welche diese Elektronen aufeinander ausüben, und von den Wirkungen, welche zwischen den Elektronen k und sämtlichen übrigen in Bewegung begriffenen Korpuskeln stattfinden.
Siehe hierzu:
Helmholtz, Berl. Ber. 1892, S. 1093. (s. Forts. S. 96.)

mittleren Dämpfung der Schwingung der Elektronen proportional ist; dieser Parameter ändert sich, wie bereits erwähnt wurde, proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur.

ε_h stellt die Dielektrizitätskonstante der Elektronen h dar. Man erhält nämlich für langsam veränderliche Bewegungen oder für die elektrostatischen Wirkungen (ϑ unendlich groß) für das spezifische Induktionsvermögen den Wert:

$$n_\infty^2 = x = 1 + \Sigma \varepsilon_h . \qquad (4)$$

Wir haben früher gesehen, daß die Banden der Kristalle hinreichend fein sind, damit $\vartheta - \vartheta_{oh}$ gegenüber ϑ_{oh} vernachlässigt werden kann, und daß die größten Änderungen des Gliedes

$$\frac{\varepsilon_h \vartheta^2 (\vartheta^2 - \vartheta_{oh}^2)}{(\vartheta^2 - \vartheta_{oh}^2)^2 + \vartheta^2 \vartheta'^2_h}$$

für

$$\vartheta = \vartheta_o \pm \frac{\vartheta'}{2}$$

auftreten.

Für diese Werte von ϑ erhält man:

$$\Delta(n^2) = \pm \frac{\varepsilon_h \vartheta_{oh}}{2 \vartheta'_h} . \qquad (5)$$

Da $\Delta(n^2)$ sehr klein ist, wie aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle 1 hervorgeht, so kann man schreiben:

$$\Delta(n^2) = 2 n \Delta n , \qquad (6)$$

und somit:

$$\varepsilon_h = \frac{4 n \Delta n \vartheta'_h}{\vartheta_{oh}} . \qquad (7)$$

Die Breiten $2 \pi v \vartheta'_h$ lassen sich leicht messen; es sind die Wellenlängendifferenzen zwischen den Punkten C und C' der Figur. Wir können also, da wir Δn kennen, die Dielektrizitätskoeffizienten ε_h berechnen.[1])

Tabelle 2. Tysonit.

λ bei 25°	ε bei 25°	ε bei −188°	$\frac{\varepsilon_{25°}}{\varepsilon_{-188°}}$
479,1 $\mu\mu$	2,29 . 10⁻⁷	7,23 . 10⁻⁷	0,317
517,6 $\mu\mu$	2,14 . 10⁻⁷	5,31 . 10⁻⁷	0,402
523,5 $\mu\mu$	0,710 . 10⁻⁷	1,53 . 10⁻⁷	0,464
582,5 $\mu\mu$	4,82 . 10⁻⁷	2,35 . 10⁻⁷	2,05

H. A. Lorentz, La théorie électromagnétique de Maxwell; Arch. Néerl. **25**, 363, 1892.
P. Drude, Lehrbuch der Optik, 1906, S. 362 ff.
W. Voigt, Ann. d. Phys. (4) **4**, 459 ff., 1901.
M. Planck, Berl. Ber. 1902, S. 470; 1903, S. 480; 1904, S. 740; 1905, S. 382.
L. Natanson, Bull. Acad. des Sc. de Cracovie, Nr. 4, April 1907, S. 316.

1) Die Brechungsindizes des Tysonits betragen nach den Messungen des Herrn Gaubert bei 20° für das gelbe Natriumlicht:

$$n_{ord.} = 1{,}6128$$

und

$$n_{extr.} = 1{,}6060.$$

Die Dielektrizitätskoeffizienten sind also mit Änderung der Temperatur sehr stark veränderlich. Sie nehmen im allgemeinen mit sinkender Temperatur zu.

Die außerordentlich hohe Intensitätszunahme, welche man an den meisten Banden beobachtet, wenn man einen Kristall in flüssige Luft eintaucht, rührt also nicht einzig und allein von dem Schmälerwerden dieser Banden her, sondern auch von einer mit der Zunahme des Dielektrizitätskoeffizienten in Wechselwirkung stehenden Zunahme der gesamten absorbierten Energiemenge.

IV.

Bestimmung der Gesamtladung und der Gesamtmasse der Elektronen. — Betrachtungen über die Anzahl der Elektronen in der Volumeneinheit.

Wir wollen mit e_h und m_h die elektromagnetische Ladung bezw. die Masse eines der Elektronen h bezeichnen, die zur Hervorbringung der Bande beitragen, mit N_h die Anzahl dieser Elektronen in der Volumeneinheit, und mit v die Lichtgeschwindigkeit im Äther. Der Dielektrizitätskoeffizient ε_h wird durch folgende Formel ausgedrückt[1]):

$$\varepsilon_h = \frac{4 \pi v^2 e_h^2 N_h}{m_h \vartheta_{oh}^2} . \qquad (8)$$

Andererseits sind gewisse Banden empfindlich gegen den Einfluß eines Magnetfeldes.[2]) Nach der Theorie der magneto-optischen Erscheinungen erhält man für die Abweichung $\Delta\lambda_0$ der Komponenten, welche zwei entgegengesetzt drehenden Schwingungen entsprechen, in dem Falle, wo das Lichtstrahlenbündel zur optischen Achse des Kristalles und zu den Kraftlinien eines Magnetfeldes von der Stärke R verläuft, den Wert $\frac{e_h}{m_h}$:

$$\frac{e_h}{m_h} = 2 \pi v \frac{\Delta\lambda_0}{\lambda_{oh}^2} \frac{\mathrm{I}}{R} . \qquad (9)$$

Die Formeln (8) und (9) gestatten also die Berechnung von $N_h e_h$ und von $N_h m_h$, das heißt der Gesamtladung und der Gesamtmasse der in der Volumeneinheit enthaltenen Elektronen h, welche die betrachtete Bande hervorbringen.

Wir erhalten sonach für die Banden 517,6 $\mu\mu$ und 523,5 $\mu\mu$ des Tysonits die folgenden Ergebnisse (s. Tab. 3).

Es ist interessant, zu bemerken, welch geringe Menge von Materie, 10^{-12} bis 10^{-13} Gramm auf ein Kubikzentimeter, bei diesen Erschei-

1) Diese Zeitschr. **8**, 644, 1907.
2) C. R. **145**, 419, 1907.

Tabelle 3. Tysonit.

λ	$\frac{e}{m}$	ε bei 25°	ε bei −188°	Ne bei 25°	Ne bei −188°	Nm bei 25°	Nm bei −188°
517,6 $\mu\mu$	$+2{,}49 \cdot 10^7$	$2{,}14 \cdot 10^{-7}$	$5{,}31 \cdot 10^{-7}$	$1{,}01 \cdot 10^{-5}$	$2{,}50 \cdot 10^{-5}$	$4{,}05 \cdot 10^{-13}$	$1{,}00 \cdot 10^{-12}$
523,5 $\mu\mu$	$-2{,}48 \cdot 10^7$	$0{,}710 \cdot 10^{-7}$	$1{,}53 \cdot 10^{-7}$	$3{,}28 \cdot 10^{-6}$	$7{,}07 \cdot 10^{-6}$	$1{,}32 \cdot 10^{-13}$	$2{,}85 \cdot 10^{-13}$

Tabelle 4. Tysonit.

λ bei 25°	Ne bei 25° in elektromagnetischen Einheiten	Ne bei −188° in elektromagnetischen Einheiten	N bei 25°	N bei −188°
517,6 $\mu\mu$	$1{,}01 \cdot 10^{-5}$	$2{,}50 \cdot 10^{-5}$	$0{,}89 \cdot 10^{15}$	$2{,}21 \cdot 10^{15}$
523,5 $\mu\mu$	$3{,}28 \cdot 10^{-6}$	$7{,}07 \cdot 10^{-6}$	$2{,}90 \cdot 10^{14}$	$6{,}25 \cdot 10^{14}$

nungen mitspielt: die Masse dieser korpuskulären Materie ist vielleicht ganz und gar elektromagnetischen Ursprungs.

Die Ladung e eines der Elektronen kennen wir nicht. Bekanntlich ist aber durch die Versuche von J. J. Thomson, Townsend, H. A. Wilson der Nachweis dafür erbracht worden, daß die von einem Gasion mitgeführte Ladung dieselbe ist wie die Ladung eines einwertigen elektrolytischen Ions. Diese Versuche gestatten auch, diese Ladung zu messen, welche heutzutage seitens der meisten Physiker als das Atom der Elektrizität angesehen wird.

Nehmen wir an, daß die Ladung eines jeden der Licht absorbierenden Elektronen in den Kristallen der Ladung eines Gasions gleich ist, also — nach J. J. Thomson — $3{,}4 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten beträgt, so können wir die Anzahl N der Elektronen in der Volumeneinheit berechnen. (Tab. 4.)

Für die Banden 479 $\mu\mu$ und 582,5 $\mu\mu$, welche dem Einfluß des Magnetfeldes nicht unterliegen, und für welche wir $\frac{e}{m}$ nicht kennen, können wir nur das Verhältnis der Anzahl der Elektronen in der Volumeneinheit bei 25° und bei −188° berechnen,

$$\frac{N_{25°}}{N_{-188°}} = \frac{\varepsilon_{25°}}{\varepsilon_{-188°}} \cdot \frac{\vartheta_0{}^2{}_{-188°}}{\vartheta_0{}^2{}_{25°}}.$$

Dieses Verhältnis ist merklich gleich dem Verhältnis zwischen den Dielektrizitätskoeffizienten (vergl. Tabelle 3).

Ebensowenig unterscheidet sich das Verhältnis der Elektronenzahlen in der Volumeneinheit merklich von dem Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten.

Die Anzahl der absorbierenden Elektronen, die zur Hervorbringung einer und derselben Bande beitragen, kann sich somit zwischen der gewöhnlichen Temperatur und der Temperatur der flüssigen Luft im Verhältnis 1 : 3 ändern. Im allgemeinen nimmt diese Anzahl mit sinkender Temperatur zu.

V.

Deutung der bisherigen Ergebnisse.

Die Werte, welche wir für die Anzahl der absorbierenden Elektronen in der Volumeneinheit erhalten haben, Werte von der Größenordnung 10^{14} oder 10^{15}, sind außerordentlich gering, wenn man bedenkt, daß ein Kubikzentimeter eines Gases bei 0° und unter Atmosphärendruck 10^{19} bis 10^{20} Moleküle enthält, und daß die Anzahl der Moleküle eines festen Körpers noch größer ist. Selbst dann, wenn die beobachteten Banden solchen Körpern angehören, die in dem Kristall nur in geringem Verhältnis vorkommen, so führt doch die Hypothese, daß die Ladung e eines Elektrons gleich der Ladung eines Gasions ist, zu der Folgerung, daß die Anzahl der absorbierenden Elektronen, welche eine und dieselbe Bande hervorrufen, viel geringer ist als die Anzahl der Atome des Körpers, welchem die betreffende Bande angehört.

Dieses Ergebnis erscheint auf den ersten Blick unannehmbar, und man ist versucht, daraus zu folgern, daß die Ladung e eines jeden Elektrons viel kleiner als 10^{-20} ist, das heißt, daß es Ladungen gibt, die viel kleiner sind als die gegenwärtig als Elektrizitätsatom betrachtete Ladung.

Ich glaube indessen, daß eine andere Hypothese ebenso wahrscheinlich ist. Man kann sich denken, daß nicht alle Moleküle gleichzeitig an der Absorption teilnehmen, und daß die unter ihnen, welche in einem gegebenen Augenblick ein absorbierendes Elektron besitzen, das zur Hervorbringung einer bestimmten Bande beiträgt, äußerst selten sind.

Wir müssen diese Ergebnisse mit denen vergleichen, welche früher von Herrn Hallo[1]) bei der Beobachtung der magnetischen Rotationspolarisation und von Herrn Geest[2]) bei

1) Hallo, Arch. néerl. (2) **10**, 148, 1905.
2) Geest, Arch. néerl.

der Untersuchung der magnetischen Doppelbrechung des Natriumdampfes erhalten worden sind. Diese Beobachtungen sind entsprechend der Theorie der magneto-optischen Erscheinungen gedeutet worden und haben zu den folgenden Werten für die Dielektrizitätskoeffizienten und für die Elektronenzahlen geführt:

Natriumlinie D_2 (Hallo):

$$\varepsilon_{D_2} = 0{,}75 \cdot 10^{-7}, \quad N_{D_2} = 3{,}3 \cdot 10^{14}.$$

Natriumlinie D_1 (Geest):

$$\varepsilon_{D_1} = 2 \cdot 10^{-7}, \quad N_{D_1} = 1{,}1 \cdot 10^{15}.$$

Für Tysonit bei 25^0 haben wir oben gefunden:

Bande 517,6 $\mu\mu$: $\varepsilon = 2{,}14 \cdot 10^{-7}$, $N = 0{,}89 \cdot 10^{15}$,
Bande 523,5 $\mu\mu$: $\varepsilon = 0{,}710 \cdot 10^{-7}$, $N = 2{,}90 \cdot 10^{14}$.

Es ist sehr überraschend, zwischen Zahlen, die sich aus der Untersuchung der magneto-optischen Erscheinungen in einem glühenden Dampfe ergeben, einerseits und Zahlen, welche durch die Beobachtung der anomalen Dispersion in Kristallen bei mehr oder minder tiefen Temperaturen geliefert werden, andererseits eine derartige Übereinstimmung zu finden.

Die Herren Hallo und Geest hatten bereits aus ihren Untersuchungen den Schluß gezogen, daß entweder die Ladung e kleiner ist als 10^{-20}, oder daß nicht alle Atome gleichzeitig an der Emission teilnehmen. Nach Herrn Hallo sollen beide Hypothesen zu der Erscheinung beitragen.

In einer späteren Arbeit werde ich den Nachweis erbringen, daß das Studium der magnetischen Rotationspolarisation im Innern eines von der Bande des Xenotims bei 522,15 $\mu\mu$ (einer sehr feinen und gegen die Einwirkung eines Magnetfeldes sehr empfindlichen Bande) gebildeten Dupletts gleichfalls zu Zahlen von derselben Größenordnung, wenngleich zu etwas kleineren, führt, nämlich:

Xenotimbande bei 522,15 $\mu\mu$

$$\varepsilon_{25^0} = 1{,}72 \cdot 10^{-8}, \quad N_{25^0} = 1{,}1 \cdot 10^{13},$$
$$\varepsilon_{-188^0} = 3{,}05 \cdot 10^{-8}, \quad N_{-188^0} = 2 \cdot 10^{13}.$$

Die bisher berechneten Werte für die Dielektrizitätskonstanten, für die Gesamtladungen und Gesamtmassen, und endlich für die Elektronenzahlen sind auf Grund theoretischer Auslegung der experimentellen Messungen der Änderung des Brechungsindex in der Nähe der Absorptionsbanden gewonnen worden. Wir müssen also nunmehr untersuchen, welchen Grad von Wahrscheinlichkeit wir den aus den Theorien abgeleiteten Schlußfolgerungen zuschreiben dürfen.

Die Theorie der Dispersion gründet sich auf die Hypothese, daß die Bewegung eines Elektrons eine gedämpfte Pendelbewegung ist, welche durch die Lichtschwingung gemäß der Gleichung

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + fx + g\frac{dx}{dt} = eX$$

unterhalten wird. Die quasi-elastische Kraft wird durch die Notwendigkeit eingeführt, eine von der Amplitude unabhängige Periode zu erhalten. Der Widerstand $g\frac{dx}{dt}$, welcher der Geschwindigkeit proportional ist, trägt der Absorption Rechnung. Die vorstehende Gleichung führt nun betreffs der Änderungen des Brechungsindex und des Absorptionskoeffizienten als Funktion der Periode zu theoretischen Ergebnissen, welche mit den experimentellen sehr gut im Einklang stehen.

Indessen darf man nicht aus den Augen verlieren, daß die Proportionalität zwischen dem Widerstand und der Geschwindigkeit einfach eine Hypothese ist, welche auf keinerlei experimenteller Grundlage beruht. Das Gesetz von der Proportionalität zwischen der Breite der Banden und der Quadratwurzel der absoluten Temperatur zeigt, daß die hauptsächliche Ursache für die Verbreiterung der Banden in der Wärmebewegung besteht, und legt somit den Gedanken nahe, daß die Dämpfung des Elektrons keine Dämpfung im eigentlichen Sinne ist. Die Breite der Banden kann beispielsweise die Folge von Störungen sein, welche durch die Bewegung und die Zusammenstöße der Moleküle in der Schwingungsbewegung der Elektronen hervorgerufen werden.[1])

Die Form der Grundgleichung müßte also abgeändert werden. — Ich glaube jedoch, daß jede Hypothese, welche zu einer befriedigenden Darstellung für die Dispersion und die Absorption führen würde, auch merklich dieselben Ergebnisse liefern würde wie die vorstehende Formel.

Die Erscheinungen, welche wir beobachten, sind nämlich die Mittelwerte aus Erscheinungen von einer außerordentlichen Mannigfaltigkeit, welche von einer beträchtlichen Anzahl von Korpuskeln hervorgebracht werden, und viele verschiedene Hypothesen über die Bewegung eines einzelnen Elektrons können zu nahezu identischen Schlußfolgerungen führen, wenn es sich um die Gesamtheit der Bewegungen aller Elektronen handelt.

Ich meine deshalb, man kann annehmen, daß die Ergebnisse hinsichtlich des Wertes der Dielektrizitätskoeffizienten und ihrer Änderungen mit der Temperatur den Charakter großer Wahrscheinlichkeit besitzen.

Wenn wir nunmehr die Gesamtladung und die Gesamtmasse der Elektronen berechnen

1) Siehe: H. A. Lorentz, Kon. Akad. van Wet. te Amsterdam, Verslagen d. W. e. Nat. afd. Deel VI, Amst. 1898, S. 506—555. — Kon. Akad. te Amsterdam, Meeting of Dec. 30, 1905, S. 591. — Jean Becquerel, diese Zeitschrift **8**, 929, 1907.

wollen, so berufen wir uns auf die Theorie der magneto-optischen Erscheinungen und nehmen an, daß gemäß dieser Theorie die Entfernung der durch das Magnetfeld getrennten Komponenten ein Maß für $\frac{e}{m}$ ist. Dieser Schluß ist zwar sehr wahrscheinlich, von absoluter Sicherheit jedoch weit entfernt: die Veränderlichkeit der Werte von $\frac{e}{m}$, die man für die verschiedenen Linien der Dämpfe und besonders für die verschiedenen Banden der Kristalle erhält, scheint nämlich mit der Konstanz des Verhältnisses $\frac{e}{m}$ für die Kathodenstrahlteilchen und für die langsamen β-Strahlen in Widerspruch zu stehen.

Auf der andern Seite entspricht der Sinn der bei den Kristallen beobachteten Verschiebungen bald negativ geladenen Korpuskeln, bald positiv geladenen. Dabei ist das Verhältnis der Ladung zur Masse bei beiden Arten von Korpuskeln von derselben Größenordnung. Dieses Ergebnis verursacht beträchtliche Schwierigkeiten, denn bekanntlich haben sich die bisher beobachteten positiven Ionen von den negativen Elektronen immer durch ein viel kleineres Verhältnis zwischen Ladung und Masse unterschieden.

Mehrere Physiker suchen die Erscheinungen, welche die Kristalle darbieten, durch die Annahme zu erklären, daß die Intensität der magnetischen Induktion im Innern der Körper große Veränderungen erleiden und selbst ihren Sinn ändern kann. Wenn diese Hypothesen richtig wären, so würde die Entfernung der Komponenten nicht gestatten, das Verhältnis $\frac{e}{m}$ zu berechnen.

In einer weiteren Arbeit werde ich die Gründe auseinandersetzen, derentwegen ich nicht glaube, daß die Hypothese von der Veränderlichkeit der magnetischen Induktion die Beobachtungen erklärt. Es ist aber nichtsdestoweniger möglich, daß andere Deutungen der magneto-optischen Erscheinungen zu anderen Werten für das Verhältnis der Ladung zur Masse führen können.

Die Werte für die Gesamtladung und für die Gesamtmasse ergeben sich also als ein wenig hypothetisch. Immerhin ergibt die Wirkung des Magnetfeldes, wenn auch nicht den genauen Wert, so doch zum wenigsten die Größenordnung für das Verhältnis $\frac{e}{m}$, und folglich muß man annehmen, daß die für *Ne* und *Nm* gefundenen Werte die Größenordnung für die Gesamtladung und die Gesamtmenge der Elektronen in einem Kubikzentimeter geben.

Wie wir gesehen haben, beruhen die mitgeteilten Zahlenwerte für die Anzahl der Elektronen ganz und gar auf der Hypothese über den Wert der Ladung eines Elektrons. Weder die Dispersionserscheinungen, noch die magneto-optischen Erscheinungen liefern uns Angaben über die Größe dieser Ladung.

Andererseits sind aber die Verhältnisse zwischen den Elektronenzahlen bei verschiedenen Temperaturen von den Werten für *N*, *Ne* und *Nm* unabhängig und durch die Verhältnisse der Dielektrizitätskoeffizienten gegeben. Infolgedessen dürfen wir schließen, daß die Anzahl der den verschiedenen Banden entsprechenden absorbierenden Elektronen eine Funktion der Temperatur ist und im allgemeinen mit sinkender Temperatur zunimmt.

Dieses Ergebnis war sehr überraschend. Bekanntlich ändert sich nämlich der Brechungsindex der festen Körper, und vor allen Dingen der Mineralien[1]), unter dem Einflusse der Temperatur außerordentlich wenig. Dieser Umstand beweist, daß die Dielektrizitätskoeffizienten, welche solchen Ionen oder Elektronen entsprechen, deren Einfluß auf die Brechung und die Absorption überwiegend ist (Absorption im Ultraviolett und Ultrarot), mit wechselnder Temperatur sehr wenig veränderlich sind.

Nach den Rechnungen von Drude[2]) und nach den neuen Untersuchungen von Chéneveau[3]) scheint jedes Molekül eine Anzahl im Ultraviolett schwingender Elektronen zu enthalten, welche gleich der Summe der Wertigkeiten der Atome ist, aus denen sich das Molekül zusammensetzt. Diese Elektronenzahl muß von der Temperatur unabhängig sein.

Im Gegensatz hierzu führen die Beobachtungen, welche den Gegenstand dieser Veröffentlichung bilden, für die feinen Banden des sichtbaren Spektrums zu gänzlich abweichenden Folgerungen: die Anzahl der jeder einzelnen dieser Banden entsprechenden Elektronen ist außerordentlich veränderlich.

Wenn die Moleküle, welche in einem und demselben Augenblick ein absorbierendes Elektron besitzen, einen sehr geringen Bruchteil bilden, da wahrscheinlich die Moleküle nacheinander sämtlich an der Absorption teilnehmen müssen, so ist es möglich, daß zwischen den Molekülen ein Austausch vor sich geht. Dann aber können dieselben Elektronen, welche Isolatoren sind, wenn sie mit

1) C. Pulfrich, Wied. Ann. **45**, 609, 1892; W. Voigt, Ann. d. Phys. (4) **4**, 476, 1901; A. Offret, Bull. Soc. franç. de Minéralogie **13**, 405, 1890.
2) P. Drude, Lehrbuch der Optik, 1906, S. 376.
3) C. Chéneveau, Le Radium **4**, 261.

einem Molekül verbunden sind, in einem anderen Augenblick zu Leitern werden, und es würde vielleicht angängig sein, eine Beziehung herzustellen zwischen der Änderung der Dielektrizitätskoeffizienten und der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit unter dem Einfluß der Temperatur.

VI.

Schlußfolgerungen.

Fassen wir alles zusammen, so führt die Messung der Änderung des Brechungsindex an einigen Banden des Tysonits zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Änderung des Brechungsindex wird im allgemeinen beträchtlich größer, wenn man die Temperatur bis auf — 188° erniedrigt.

2. Die Deutung der experimentellen Ergebnisse nach der Dispersionstheorie zeigt, daß die Dielektrizitätskoeffizienten für jede einzelne Bande nicht konstant bleiben, wenn die Temperatur sich ändert. Im allgemeinen wachsen sie beim Übergang von gewöhnlicher Temperatur zur Temperatur der flüssigen Luft auf das Doppelte oder das Dreifache ihres ursprünglichen Wertes.

3. Die Zunahme der Anzahl der in einem und demselben Augenblick schwingenden Elektronen und die Änderung der Breite der Banden erklären das ungeheure Anwachsen der Intensität der Mehrzahl der Banden sowie das Auftreten neuer Banden beim Eintauchen der Kristalle in flüssige Luft.

4. Nimmt man als Werte für das Verhältnis der Ladung zur Masse die Zahlen an, welche sich aus den Messungen der Verschiebungen der Banden in einem Magnetfeld ergeben, so kann man die Gesamtladung und die Gesamtmasse der einer und derselben Bande entsprechenden Elektronen in der Volumeneinheit berechnen.

Die gefundenen Ladungen sind von der Größenordnung 10^{-5} (in elektromagnetischen Einheiten) und die Massen von der Größenordnung 10^{-12} bis 10^{-13}.

5. Nimmt man an, daß die Ladung jedes einzelnen Elektrons gleich der Ladung eines Gasions (10^{-20}) ist, so findet man für die Anzahl der Elektronen in einem Kubikzentimeter Zahlenwerte von der Größenordnung 10^{14} bis 10^{15}.

Die Anzahl der in einem und demselben Augenblick schwingenden Elektronen ist also im Verhältnis zur Gesamtzahl der Moleküle sehr gering. Man kann daraus schließen, daß entweder die Ladung eines Elektrons kleiner als 10^{-20} ist, oder — was vielleicht wahrscheinlicher ist — daß nur ein geringer Bruchteil der Moleküle gleichzeitig an der Absorption teilnimmt.

6. Bekennt man sich zu dieser letzteren Hypothese, so kann man annehmen, daß zwischen den Molekülen ein Austausch von Elektronen vor sich geht. Man wird dann zu der Frage geführt, ob die Veränderlichkeit der Anzahl isolierender Elektronen unter dem Einfluß von Temperaturänderungen nicht vielleicht mit der Veränderlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit in Zusammenhang steht.

Den 12. November 1907.

(Aus dem Französischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 23. November 1907.)

Über ein Saitenelektrometer.

Von C. W. Lutz.

Zu den neueren luftelektrischen und radioaktiven Untersuchungen reichen die gebräuchlichen elektrostatischen Meßinstrumente, Blättchenelektroskop, Quadrantelektrometer und Zeigerelektrometer nicht immer aus. Allen hier zu stellenden Anforderungen: großer Meßbereich, ausreichende, über den ganzen Meßbereich möglichst gleichmäßige Empfindlichkeit, genaue parallaxenfreie Ablesung, kurze Einstellungsdauer, kleine Kapazität und dabei einfache Handhabung und leichte Transportfähigkeit, genügt keines der erwähnten Instrumente. Es liegt daher das Bedürfnis nach einem neuen Elektrometer vor, das die hier aufgezählten Vorzüge möglichst vollkommen in sich vereinigt.

In richtiger Erkenntnis dieses Mangels wurden in letzter Zeit die genannten Instrumente verschiedentlich verbessert, eine vollkommene Abhilfe der an die einzelnen Systeme gebundenen Nachteile aber nicht erreicht. Einen größeren Fortschritt hat vor kurzem Th. Wulf[1]) durch die Konstruktion seines „Fadenelektrometers" erzielt. So brauchbar dieses Instrument für viele elektrostatische Messungen sicherlich ist, so ist es doch infolge seiner Größe ziemlich schwer transportabel, hat ohne genügende Hilfsladung einen nicht immer ausreichenden Meßbereich und ist gegen Erschütterungen und Neigungen empfindlich. Aus diesen Gründen kann es namentlich bei luftelektrischen Messungen nicht immer Verwendung finden, insbesondere nicht bei Messungen auf Schiffen und im Ballon.

Das Fehlen eines ausreichenden Meßinstrumentes für luftelektrische Messungen veranlaßte mich, ein neues Elektrometer zu konstruieren. Nun wird bei Galvanometern[2]) die lose ge-

1) Th. Wulf, diese Zeitschr. **8**, 246, 1907; **8**, 527, 1907; **8**, 780, 1907.

2) Ader, Compt. rend. **124**, 1440, 1897; La Nature, **2**, 115, 1897; L'Éclairage électr. 295, 1897; Elektrot. Zeitschr.

spannte Saite mit Erfolg verwendet und unter den besonderen Vorzügen des Saitenprinzipes sind gerade solche, die auch bei feinen elektrostatischen Messungen gefordert werden. Es schien daher von vornherein aussichtsvoll, dieses Prinzip zur Konstruktion eines Elektrometers zu verwenden.[1]) Im folgenden soll ein Saitenelektrometer beschrieben werden, das ich gemeinsam mit Dr. Max Edelmann jun. konstruiert habe.[2])

Beschreibung des Saitenelektrometers.

Fig. 1 zeigt den inneren Teil des Instrumentes, Fig. 2 eine Gesamtansicht desselben.

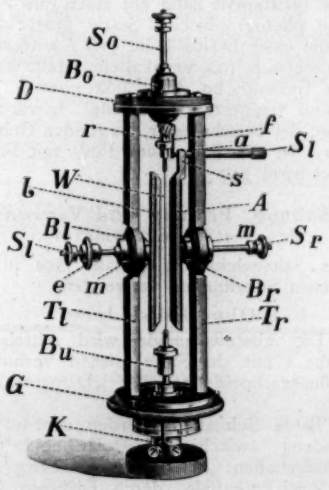


Fig. 1.

Das ganze Instrument ist in Messing gearbeitet. Die beiden Vierkantträger T_l und T_r (Fig. 1) verbinden die runde Grundplatte G fest mit der Deckplatte D. Diese durchsetzt der durchbohrte Bernsteinstopfen B_0, der das Röhrchen r umschließt, in welches oben die Zuleitungssonde S_0 eingesteckt werden kann. Die Platte G trägt den Spannkopf K, mittels dessen der Bernsteinstopfen B_u mikrometrisch auf und ab bewegt werden kann (Trommelteilung mit Index). Die Einrichtung dieser Spannvorrichtung ist dieselbe, wie sie Edelmann bei seinen Saitengalvanometern verwendet.[1]) Zwischen den beiden Bernsteinstopfen B_0 und B_u ist die Saite W, ein Wollaston-Platindraht von 1 bis 2 μ Durchmesser, vom Gehäuse isoliert ausgespannt. Die Art der Saitenbefestigung ist im Prinzip die gleiche wie bei den Edelmannschen Saitengalvanometern (siehe dort). Zu beiden Seiten des Metallfadens W steht je eine fein polierte und vernickelte Schneide A und $\mathcal{A}$. Beide Schneiden sind durch Bernsteinstopfen B_r und B_l an den Trägern T_r und T_l isoliert befestigt. Durch zwei Sonden S_r und S_l ist eine Zuleitung zu jeder Schneide geschaffen. Alle Sonden gehen frei durch das Gehäuse hindurch (Fig. 2). Die rechte Schneide A, die ich im folgenden „Abstoßschneide" heißen will, trägt in ihrem oberen Teile einen Schraubenstift s, der mit Hilfe eines Schlüssels Sl bis zur Berührung mit der Feder f hineingeschraubt werden kann, wodurch eine jederzeit wieder

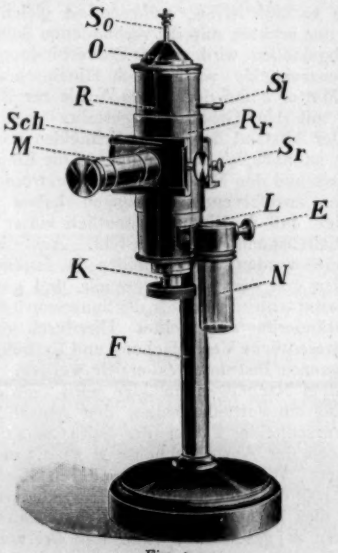


Fig. 2.

561, 1897; W. Einthoven, Ann. d. Phys. (4) **12**, 1059, 1903; **14**, 182, 1904; M. Edelmann jun., diese Zeitschr. **7**, 115, 1906.

1) Auf die Idee, das Saitenprinzip zur Konstruktion eines Elektrometers zu verwenden, kamen unabhängig voneinander Dr. Max Edelmann jun., Prof. Dr. Max Cremer und ich. Ersterer ließ sich im Juni 1905 sein Instrument patentamtlich schützen (Patentblatt: 21. Juni 1905, S. 857, Kl. 21e). Prof. Dr. Cremer konstruierte gemeinsam mit Dr. Edelmann jun. ein Saitenelektrometer, das er mit Erfolg zu elektrophysiologischen Messungen verwendete (Münchner medizin. Wochenschrift Nr. 11, 1907; Zeitschr. für Biologie **50**, 355, 1907). Ich habe am 5. Mai 1905 ein Modell eines Saitenelektrometers im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München geeicht und vorgezeigt und später die Untersuchungen an einem inzwischen endgültig ausgeführten Instrument veröffentlicht (Sitzungsber. der Bayer. Akad. d. W. math.-phys. Kl. **37**, 61, 1907).

2) Dieses Saitenelektrometer wird von der Firma Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn, München geliefert.

1) Edelmann, l. c. S. 117.

leicht lösbare Verbindung zwischen der Saite W und dieser Schneide hergestellt wird. Der Schlüssel Sl geht frei durch je eine Öffnung des Gehäuses und des Trägers T, hindurch und wird nach dem Gebrauch abgezogen. Durch die Feder f und den Anschlag a der Schraube s wird verhindert, daß durch zu festes Anziehen der Schraube die obere Lagerung der Saite seitwärts gedrückt wird. Die linke Schneide $\mathcal{J}$, die ich „Influenzschneide" nennen will, wird bei Verwendung des Instrumentes ohne Hilfsladung stets geerdet und zieht dann, durch Influenzwirkung, bei geladenem Instrumente die Saite zu sich heran, während sie gleichzeitig von der rechten mit ihr verbundenen Schneide A abgestoßen wird. Die Erdverbindung der Influenzschneide wird durch Hineinschrauben der Mutter e auf der Sonde S_l bis zur Berührung mit dem Gehäuse hergestellt.

Der Abstand der beiden Schneiden von der Saite ist natürlich von Einfluß auf die Empfindlichkeit und den Meßbereich des Elektrometers. Später anzuführende Messungen haben aber gezeigt, daß ihr Einfluß wesentlich hinter dem der Saitenspannung zurücksteht. Aus diesem Grunde wurden die Schneiden in festen Abständen von der Saite eingestellt, und nur die Saitenspannung mittels der Spannvorrichtung K veränderbar eingerichtet. Hierdurch konnte eine wesentliche Vereinfachung und Verbilligung des ganzen Instrumentes erzielt werden. Wie aus dem Nachfolgenden klar wird, erwies es sich als am vorteilhaftesten, den Abstand der Influenzschneide $\mathcal{J}$ von der Saite zu 2,0 mm und den der Abstoßschneide A zu 2,3 mm zu nehmen. Will man zu besonderen Zwecken (s. S. 106) die Schneidenabstände verändern, so kann dies leicht durch Lösung der Schraubenmuttern m geschehen, ohne daß bei vorsichtiger Hantierung die Saite aus dem Instrumente entfernt zu werden braucht.

Der eben beschriebene innere Teil des Elektrometers (Fig. 1) kann in das runde Messinggehäuse R (Fig. 2) eingeschoben werden und sitzt nach Aufschrauben des Deckels O darin fest. Das Gehäuse wird umfaßt und gehalten von dem Rohre Rr, welches seinerseits vom Fuße F getragen wird. Am Rohr Rr ist das Ablesemikroskop M mit Okularskala befestigt und durch einen Schlitten Sch seitlich verschiebbar, um die Saite auf den Nullpunkt der Okularskala einstellen zu können. Das Mikroskop empfängt durch ein ihm gegenüber im Gehäuse angebrachtes Fensterchen Licht. Die Vergrößerung des zu allen hier angeführten Messungen verwendeten Mikroskopes war eine 78fache, der Durchmesser des Gesichtsfeldes 2 mm, der Okularmaßstab hatte 80 Teile, 1 Okularmaßstabteil = $^1/_{43}$ mm.

Zur Austrocknung des Instrumentes dient die Natriumtrocknung N. Damit auch der obere Teil des Bernsteinstopfens B_0 (Fig. 1) an der Trocknung teilhat, besitzt die Deckplatte D einen Kranz von Löchern. Alle Bernsteinstopfen sind so bemessen, daß die Elektrizität bei jedem den gleichen Weg zurücklegen muß, um auf das geerdete Gehäuse zu kommen. Es ist dies eine selbstverständliche Forderung, die aber nicht immer bei elektrostatischen Apparaten erfüllt wird. Die Isolation des Elektrometers ist ebenso ausgezeichnet, wie die eines Exner-Elster-Geitelschen Aluminiumblattelektroskopes.

Bei E befindet sich eine Schraube zum Einklemmen der Erdleitung für das Gehäuse.

Das Instrument kann auf einen Fuß F oder auf ein photographisches Stativ gesteckt und mit Hilfe einer Dosenlibelle (bei L aufzusetzen) wenn nötig (s. S. 104) vertikal eingestellt werden.

Die Gesamthöhe des Elektrometers (ohne Fuß und aufgesteckte Sonde) beträgt nur 17,5 cm, der Durchmesser des runden Gehäuses 4,2 cm, das Gewicht (ohne Fuß) mit Sonden und Schlüssel 740 g.

Handhabung, Prüfung und Verwendung des Saitenelektrometers.

Das Saitenelektrometer läßt sich in verschiedenen Schaltungen verwenden:

I. Ohne Hilfsladung.

a) Die Abstoßschneide wird mittels der Schraube s mit der Saite leitend verbunden, die Influenzschneide geerdet: „Doppelschaltung".

b) Beide Schneiden werden geerdet; die Verbindung zwischen Abstoßschneide und Saite aufgehoben: „Influenzschaltung".

c) Zwei Potentiale, deren Differenz lediglich gesucht wird, werden gemessen durch Anlegen des kleineren Potentiales an die Influenzschneide und des größeren an die Saite und die mit ihr verbundene Abstoßplatte: „Differentialschaltung".

II. Mit Hilfsladung.

a) Die beiden in gleiche Entfernung von der Saite einzustellenden Schneiden werden auf entgegengesetzt gleiches Potential geladen, das unbekannte Potential wird an die Saite gelegt: „Saitenschaltung".

b) Ein Hilfspotential wird an die Influenzschneide angelegt, die Saite mit der Abstoßschneide verbunden und geerdet. In dieser „Nullschaltung" gibt das Saitenelektrometer ein empfindliches Nullpunktinstrument.

I. a) Doppelschaltung.

Die Empfindlichkeit und der Meßbereich des Saitenelektrometers hängt ab: 1. von der

Saitenspannung; 2. von der Saitenlänge; 3. von der Saitendicke; 4. von der Entfernung des abstoßenden und des influenzierenden Konduktors und 5. von der Form dieser Konduktoren. Den Einfluß dieser fünf Faktoren habe ich der Reihe nach mit Hilfe des früher beschriebenen Saitenelektrometers [1]) untersucht. Auf Grund dieser Messungen konnte die Konstruktion des neuen, hier beschriebenen Elektrometers in vielem verbessert und vereinfacht werden. Dabei hat sich die Firma Edelmann durch wertvolle Beihilfe und tadellose Ausführung der endgültigen Konstruktion wesentlich verdient gemacht.

1. Saitenspannung. Kein anderer Faktor beeinflußt die Empfindlichkeit des Elektrometers so sehr, als die Saitenspannung. Selbstredend ist derselben nach oben und unten bald eine Grenze gesetzt. Abgesehen davon, daß durch starkes Anziehen die Saite Gefahr läuft, abzureißen, lassen sich Potentiale über eine bestimmte Größe mit dünnsten Drähten doch nicht messen, da die elektrischen Kräfte schließlich groß genug werden, um die Saite zu durchreißen. Bei allzu schlaffer Saite ist das Instrument gegen Neigung und Erschütterung sehr empfindlich, die Dämpfung ist keine aperiodische mehr, und die Saite kann leicht durch Ankleben an die Influenzschneide Schaden leiden.

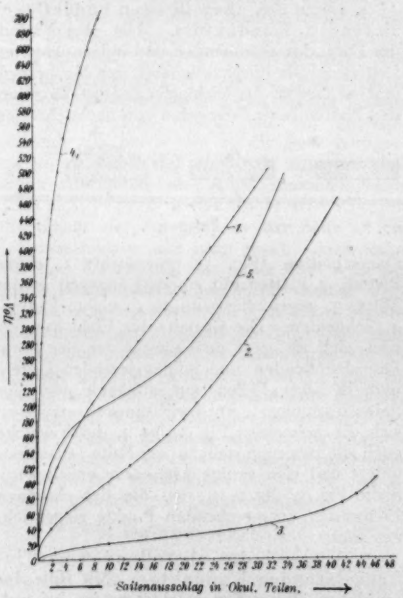


Fig. 3.

Mit Hilfe einer Akkumulatorbatterie von 700 Volt Maximalspannung und eines Präzisions-Westonvoltmeters wurde das Saitenelektrometer für verschiedene Saitenspannungen geeicht. Die dem Elektrometer zugeführten Potentiale wurden in Stufen von 10 oder 20 Volt von 0 bis zu einem Höchstwerte gesteigert und für jede Spannungsstufe die zugehörige Angabe des Voltmeters und Saitenelektrometers abgelesen. Mittels dieser Wertepaare wurden die Eichkurven Fig. 3 und 4 gezeichnet; Fig. 3,

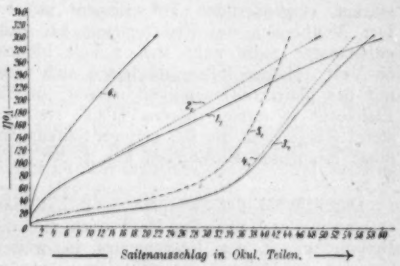


Fig. 4.

Nr. 1 wurde bei stärkst gespannter Saite (Trommelteil 0 des Spannkopfes), Nr. 2 bei mittlerer (Trommelteil 10) und Nr. 3 bei geringer Saitenspannung (Trommelteil 20) erhalten. Diese Eichkurven lassen ersehen, wie durch die Saitenspannung Empfindlichkeit und Meßbereich des Instrumentes bestimmt werden. Bei Doppelschaltung und stärkster Saitenspannung (Nr. 1) lassen sich mit dem Saitenelektrometer Potentiale von 20 bis ca. 500 Volt messen. Viel höher zu gehen ist nicht rätlich, weil dann, wie erwähnt, die Saite in Gefahr kommt, von den elektrischen Kräften durchrissen zu werden. Zur Messung höherer Potentiale als 500 Volt wird man zweckmäßig die Influenzschaltung (s. S. 105) verwenden. Bei stärkster Saitenspannung ist das Instrument gegen Neigung und Erschütterung völlig unempfindlich und selbst bei mäßiger Anspannung der Saite (Fig. 3, Nr. 2) tritt nur bei den kleineren Potentialen eine geringe Veränderung des Saitenausschlages bei starker Neigung des Elektrometers ein, während es bei den mittleren und höheren Potentialen gegen Neigung und Erschütterung unempfindlich wird. Die Einstellung der Saite erfolgt bei diesen Saitenspannungen momentan. Es ist nicht das mindeste Pendeln der Saite um ihre jeweilige Gleichgewichtslage wahrzunehmen; der Nullpunkt bleibt genau erhalten. Eine „Cri-Cri-

1) C. W. Lutz, l. c.

Erscheinung"[1]) tritt bei keiner Saitenspannung auf.

Bei ganz entspannter Saite (Fig. 3, Nr. 3) verändert sich der Saitenausschlag beim Neigen; das Instrument muß jetzt vertikal gestellt werden. Auch verlegt sich beim Entspannen der Saite der Nullpunkt, und es ist daher das Mikroskop auf den neuen Nullpunkt einzustellen. Der Ausschlag der Saite erfolgt zwar noch äußerst rasch, doch ist die Dämpfung keine rein aperiodische mehr. Bei der 78fachen Vergrößerung des verwendeten Mikroskopes gaben 2 Volt noch den deutlich ablesbaren Ausschlag von 0,1 Okularmaßstabteilen. Kleinere Potentiale lassen sich ohne Hilfsladung nur mit stärker vergrößernden Mikroskopen messen. Der Meßbereich des Elektrometers bei ganz entspannter Saite geht von 2 Volt bis ca. 80 Volt. Höhere Potentiale lassen sich nicht mit der gleichen Genauigkeit messen, da die Eichkurve in ihrem oberen Verlaufe steil ansteigt (vergl. auch die bei geringer Saitenspannung erhaltenen Eichkurven Fig. 4, Nr. 3, 4 u. 5).

Durch Wahl der Saitenspannung hat man es also in der Hand, den Meßbereich und die Empfindlichkeit des Instrumentes in weiten Grenzen zu ändern. Im allgemeinen genügt es, das Elektrometer für 2 verschiedene Saitenspannungen zu eichen, um unter Zuhilfenahme der Influenzschaltung (s. S. 105) Potentiale von 2 bis 1000 Volt zu messen. In besonderen Fällen kann für einen bestimmten Meßbereich durch Wahl einer entsprechenden Saitenspannung leicht eine möglichst große Empfindlichkeit erzielt werden.

Will man bei Gebrauch des Elektrometers von einer Saitenspannung zu einer anderen übergehen, so ist der Index des Spannkopfes ganz genau auf denselben Trommelteil einzustellen, den man vorher bei der Eichung gewählt hatte, um übereinstimmende Angaben zu erhalten.

Die Kapazität des Elektrometers mit aufgesteckter Sonde, gemessen mit dem Harmsschen Kondensator[2]), beträgt bei Doppelschaltung = 9,5 cm. Sie ist also kleiner als die eines Blättchenelektroskopes in der gebräuchlichen Ausführung (= 15 cm).

2. Saitenlänge. Ursprünglich verwendete ich eine 10 cm lange Saite. Um aber das Instrument handlicher und billiger zu machen, wurde die Saitenlänge auf 6 cm vermindert. Vergleichende Messungen zeigen, daß auch die längere Saite bei völliger Entspannung erst bei 2 Volt einen deutlich ablesbaren Ausschlag ergibt, daß dagegen der Meßbereich bei stärkster Saitenspannung kleiner ist als bei der kürzeren Saite. Vergleiche Eichkurve Nr. 1 u. 3, Fig. 3 mit den Eichkurven Nr. 1 u. 3 der Fig. 4, welch letztere unter sonst gleichen Bedingungen für die 10 cm lange Saite erhalten wurden.

3. Saitendicke. Die Saite wurde so dünn als möglich genommen, 1 bis 2 μ, und hierdurch eine verhältnismäßig große Empfindlichkeit, momentane Einstellung, aperiodische Dämpfung und scharfe Ablesung erzielt. Schon bei nur mäßiger Anspannung haben solch dünne Drähte den Vorteil, daß sie gegen Neigung und Erschütterung unempfindlich sind. Dickere Saiten, die untersucht wurden (bis zu 0,035 mm Durchmesser), zeigen diese Vorzüge nicht in dem Maße. Außerdem wird durch nur wenig dickere Drähte die Empfindlichkeit des Instrumentes schon stark vermindert. Fig. 4, Nr. 1 zeigt eine Eichkurve für einen 1,5 μ dicken Platinfaden, Nr. 6 eine solche für einen 3 μ dicken Platindraht, beide unter sonst gleichen Verhältnissen aufgenommen.

4. Form des abstoßenden und influenzierenden Konduktors. Um den Einfluß der Form des abstoßenden und influenzierenden Leiters auf die Empfindlichkeit, den Meßbereich und die Gestalt der Eichkurve festzustellen, wurden Platten bezw. Schneiden von nachstehenden

Fig. 5.

Querschnitten (Fig. 5) untersucht: 1. ebene Platten, 2. Platten mit einem Längsgrat in der Mitte, 3. gegen die Saite zu gewölbte Platten, 4. Schneiden. Die Gestalt der Eichkurve erwies sich als ganz unabhängig von der Form des abstoßenden und influenzierenden Leiters und in allen Fällen nur abhängig von der Saitenspannung. Am wirksamsten erwiesen sich die Schneiden Fig. 5, Nr. 4, durch welche auch die Bewegungsebene der Saite genau festgelegt und eine stetige Eichkurve erzielt wird. Siehe Fig. 3, Nr. 1—4, wo die den einzelnen Eichwerten entsprechenden Punkte eingezeichnet sind.

5. Abstand des abstoßenden und influenzierenden Konduktors. Mit Hilfe des erwähnten älteren Saitenelektrometers, bei welchem der Abstand eines jeden Konduktors von der Saite mikrometrisch verändert werden kann, wurde der Einfluß der Konduktorentfernung untersucht und dabei auch die oben (Fig. 5) gezeichneten Leiterformen in den verschiedensten Zusammenstellungen verwendet. Bei allen diesen Messungen zeigte sich, daß, gleichgültig welche Platten- oder Schneidenform zur Anwendung kam, der Abstand des abstoßenden

1) H. Ebert, diese Zeitschr. **6**, 642, 1905.
2) F. Harms, diese Zeitschr. **5**, 47, 1904.

Konduktors nur von geringem Einfluß auf Empfindlichkeit, Meßbereich und Gestalt der Eichkurve ist. Dies spricht sich deutlich in den Eichkurven Fig. 4, Nr. 1—4 aus. Der Abstand der Influenzschneide war in allen vier Fällen = 2 mm. Eichkurve Nr. 1 u. 2 wurde bei stärkster Saitenspannung erhalten. Bei Nr. 1 betrug der Abstand der Abstoßschneide = 1 mm, bei Nr. 2 dagegen = 6 mm. Eichkurve Nr. 3 u. 4 wurde bei geringer Saitenspannung aufgenommen; die Abstoßschneide bei Nr. 3 war in 1 mm, bei Nr. 4 in 4 mm Entfernung von der Saite eingestellt. In allen Fällen ergab sich, daß erst bei den höheren Potentialen eine Zunahme des Ausschlages bei näherstehender Abstoßschneide eintrat. Weiter zeigt ein Vergleich der Eichkurven Fig. 4, daß der Abstand des abstoßenden Leiters keinen Einfluß auf die Gestalt der Eichkurve hat.

Von etwas größerem Einfluß auf die Empfindlichkeit des Instrumentes ist dagegen der Abstand des influenzierenden Konduktors. Fig. 4, Nr. 4 und Nr. 5 wurden erhalten bei dem gleichen Abstande der Abstoßschneide = 4 mm und derselben Saitenspannung. Bei der ersten Eichung (Nr. 4) war der Abstand der Influenzschneide = 2 mm, bei der zweiten (Nr. 5) = 5 mm. Näher mit der Influenzschneide als auf 2 mm an die Saite heranzugehen, empfiehlt sich nicht, da auch bei kleineren Abständen die Anfangsempfindlichkeit doch nicht bemerkenswert erhöht wird, dagegen die Gefahr des Anspringens der Saite an die Influenzschneide sehr nahe rückt. Auch kann bei einer Entfernung von 2 mm eben noch der ganze Okularmaßstab ausgenützt werden. Aus all den Gründen wurde bei dem neuen Saitenelektrometer der Abstand der Influenzschneide zu 2,0 mm und der der Abstoßschneide zu 2,3 mm gewählt. Letzterer Abstand muß etwas größer sein, damit sich die Saite auch bei der sogleich zu besprechenden Influenzschaltung in der gleichen Richtung wie bei der Doppelschaltung nach der Influenzschneide zu bewegt, im Sinne der wachsenden Zahlen des durchlaufend numerierten Okularmaßstabes.

b) Influenzschaltung.

Durch Zurückdrehen der Verbindungsschraube zwischen Saite und abstoßender Schneide und Erdung der letzteren wird das Instrument ohne Änderung der Saitenspannung wesentlich unempfindlicher. Es eignet sich so besonders zur Messung hoher Potentiale. Fig. 3, Nr. 4 zeigt eine Eichkurve für Influenzschaltung, die bei derselben Saitenspannung erhalten wurde, wie Nr. 1 bei Doppelschaltung. Wie sich aus dem Verlaufe der Eichkurve Nr. 4 ergibt, lassen sich mit der Influenzschaltung wohl Potentiale bis 1000 Volt messen. Die Eichung konnte allerdings nicht bis zur völligen Ausnützung des Okularmaßstabes durchgeführt werden, da die zur Verfügung stehende Batterie nur eine Maximalspannung von 700 Volt besaß und auch der Meßbereich des verwendeten Weston-Voltmeters nur bis 750 Volt reichte. Durch Verminderung der Saitenspannung wird das Elektrometer auch in dieser Schaltung empfindlicher, und man erhält eine Eichkurve, die zwischen den Kurven Nr. 1 und Nr. 4 verläuft. Bei zu starker Entspannung der Saite nimmt jedoch die Eichkurve eine ungünstige Form an (s. Fig. 3, Nr. 5). Potentiale unter 500 Volt wird man daher zweckmäßig mit der Doppelschaltung messen.

Die Kapazität des Elektrometers bei Influenzschaltung beträgt 4,2 cm.

c) Differentialschaltung.

Dieser Schaltung wird man sich mit Vorteil bedienen, um die Differenz zweier Potentiale zu messen, deren absolute Beträge nicht bekannt zu sein brauchen, ein Fall, der bei Messung des absoluten luftelektrischen Potentialgefälles mit zwei Flammenkollektoren vorliegt.[1]) Das kleinere Potential wird an die Influenzschneide, das größere an die Saite und die mit ihr verbundene Abstoßplatte angelegt, das Elektrometergehäuse wie stets geerdet. Der Saitenausschlag gibt dann ein Maß für die gesuchte Potentialdifferenz und läßt sich unter einer sogleich zu erwähnenden Einschränkung mit Hilfe der bei Doppelschaltung erhaltenen Eichkurve in Volt ausdrücken. Allerdings ist diese Eichkurve bei Differentialschaltung nicht mehr streng richtig.[2]) Solange aber das kleinere, an die Influenzschneide angelegte Potential ca. 20 Volt nicht überschreitet, sind die Abweichungen der Angaben des Elektrometers so gering, daß sie vernachlässigt werden dürfen. Bei höheren Potentialen aber können sie mehrere Volt betragen. Tabelle 1 zeigt die Differenzen der gleichen Saitenausschlägen entsprechenden Potentialen für die beiden Schaltungen.

Glücklicherweise ist bei luftelektrischen Gefällemessungen das Potential des einen Kollektors[3]) immer so niedrig, daß man hierzu unbedenklich das Elektrometer in Differentialschaltung verwenden kann. Wo dies nicht der Fall ist, wird man eine besondere Eichung

1) C. W. Lutz, Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. W. math.-phys. Kl. **38**, 525, 1906; Daunderer, diese Zeitschr. **8**, 281, 1907.

2) Wulf, diese Zeitschr. **8**, 528, 1907.

3) Der eine Flammenkollektor wird am besten in eine oben offene Blechbüchse isoliert eingebaut und so in die Erde versenkt, daß sein oberer Rand bündig mit dem Erdboden abschneidet, ähnlich wie dies auch Daunderer (l. c.) getan hat. Der andere Flammenkollektor wird auf einem Hartgummistab 1 m über dem Boden aufgestellt.

vornehmen oder eine Korrektionstabelle anlegen.

Tabelle 1.

Potential in Volt bei Doppelschaltung	Abweichungen in Volt bei Differentialschaltung für Ladungen der Influenzplatte von Volt: 40,8	81,0	140,0	179,0
20	— 4,4	— 5,0	— 5,0	— 5,0
40	— 3,7	— 5,0	— 5,0	— 5,0
60	— 3,0	— 4,9	— 5,0	— 6,0
80	— 2,0	— 3,8	— 5,0	— 6,0
100	— 1,9	— 3,7	— 5,0	— 6,0
120	— 1,8	— 3,0	— 5,0	— 4,9
140	— 1,6	— 2,0	— 4,9	— 3,9
160	— 1,0	— 1,9	— 3,2	— 2,4
180	— 0,9	— 1,8	— 2,3	— 1,0
200	— 0,1	— 1,4	— 1,4	+ 0,5
220	0	— 1,2	0	+ 1,7
240	0	— 1,0	+ 0,8	+ 2,6
260	0	— 0,5	+ 1,6	+ 2,7
280	0	0	+ 2,0	+ 3,0
300	0	+ 0,1	+ 2,4	
320	0	+ 0,6	+ 2,6	
340	+ 0,1	+ 1,0	+ 2,6	
360	+ 0,2	+ 1,8		
380	+ 0,3	+ 2,4		
400	+ 0,7			
420	+ 1,3			

Die Verwendung des Saitenelektrometers zu den erwähnten Messungen hat mancherlei Vorteile vor der eines Elektroskopes voraus, welch letzteres bisher ausschließlich hierzu gebraucht wurde. Nimmt man nur ein Elektroskop und verbindet den unteren Flammenkollektor mit dem nunmehr zu isolierenden Gehäuse, den oberen mit den Blättchen, so ist vor das Instrument ein mit einem Loch zum Ablesen versehener geerdeter Blechschirm aufzustellen, damit der Beobachter durch Influenzwirkung die Angaben des Instrumentes nicht beeinflußt oder durch zufällige Berührung das geladene Gehäuse ableitet. Durch den Schirm wird nun die Ablesung des Elektroskopes sehr erschwert; außerdem braucht man für das Elektroskopgehäuse noch einen besonderen Isolator. Wird für jeden Kollektor ein eigenes Elektroskop verwendet (Gehäuse geerdet), so kommt es oft vor, daß ihre Empfindlichkeit nicht ausreicht, um das Potential des niederen Kollektors zu messen, oder daß das höhere Potential den Meßbereich eines Elektroskopes übersteigt. Letzterer Fall tritt häufig bei den hohen winterlichen Potentialgefällen auf und es ist dann oft unmöglich, eine einwandfreie Messung des absoluten Potentialgefälles (Bestimmung des Reduktionsfaktors selbstregistrierender stationärer Elektrometer) zu erhalten. Allen diesen Mißständen kann durch Verwendung des Saitenelektrometers abgeholfen werden.

II. a) Saitenschaltung.

Stellt man die Schneiden beide gleichweit von der Saite entfernt ein (s. S. 102) und lädt erstere mittels einer Hilfsbatterie auf entgegengesetzt gleiche Potentiale, so kann die an die Saite angelegte Spannung nach Größe und Vorzeichen gemessen werden. Durch Kommutieren der Hilfsladung läßt sich die Genauigkeit der Ablesung verdoppeln. Bei Verwendung von Schneiden ist allerdings das elektrische Feld zwischen ihnen nicht homogen; man erhält als Eichkurve keine Gerade, sondern eine flache Kurve. Verlangt man den Potentialen proportionale Ausschläge, so sind an Stelle der Schneiden ebene Platten einzusetzen, die auf Verlangen von der Firma Edelmann mitgeliefert werden. Die Saitenschaltung eignet sich besonders zur Messung kleiner Potentiale. Bei einer Hilfsladung von + 50 Volt kann bei der 78fachen Vergrößerung noch 0,01 Volt gemessen werden. Die Kapazität bei Anwendung der Schneiden beträgt 4,4 cm.

In dieser Schaltung ist das Elektrometer besonders als stationäres Instrument zur Registrierung des atmosphärischen Potentialgefälles geeignet. Da die Saite selbst den raschesten Schwankungen des Potentialgefälles zu folgen vermag, außerdem bei genügender Anspannung auch einen hohen Meßbereich besitzt, so dürfte das Saitenelektrometer dem bisher verwendeten Quadrantelektrometer überlegen sein.

b) Nullschaltung.

Wird an die Influenzschneide ein Hilfspotential von ca. 20 Volt angelegt und die Saite nur mäßig gespannt (Eichkurve Fig. 3, Nr. 3), so erhält man bei Erdung der Saite einen am Okularmaßstabe ablesbaren Ausschlag. Bei Zuführung eines + oder — Potentiales vergrößert oder vermindert sich der Ausschlag der Saite. In dieser Schaltung gibt das Elektrometer ein empfindliches Nullpunkt-Instrument und dürfte auch so zu luftelektrischen und radioaktiven Messungen Verwendung finden.

Fassen wir zum Schlusse die Hauptvorzüge des Saitenelektrometers zusammen, so läßt sich folgendes anführen: Das Saitenelektrometer kommt an Einfachheit und Bequemlichkeit der Handhabung dem Blättchenelektroskope mindestens gleich, übertrifft es aber in mancherlei Beziehung: so durch seine größere Empfindlichkeit, seinen weit größeren und veränderlichen Meßbereich, durch die Genauigkeit der Einstellung (Fehlen jeglicher Cri-Cri-Erscheinung), die Schärfe der Ablesung, seine Unabhängigkeit von Neigungen und Erschütterungen bei mäßiger und starker Saitenspannung und durch die Möglichkeit der Selbstregistrierung.

Bei Verwendung einer ausreichenden Hilfsladung wird es auch durch die Raschheit seiner Einstellung, seine leichte Transportfähigkeit,

seine handliche Form und seine kleine Kapazität dem Quadrantelektrometer überlegen sein.

Endlich läßt sich das Saitenelektrometer bei Benützung dickerer Drähte auch als Hochspannungselektrometer verwenden und wird infolge der vorgenannten Eigenschaften auch die Zeigerelektrometer übertreffen.

Alle diese Vorzüge dürften das Saitenelektrometer nicht nur speziell zu luftelektrischen, sondern auch zu vielen anderen elektrostatischen Messungen befähigen.

Die im vorstehenden angeführten Untersuchungen wurden alle im Physikalischen Institut der hiesigen Technischen Hochschule ausgeführt. Die hierzu notwendigen Apparate und Instrumente hat mir Herr Prof. Dr. Ebert in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

München, Erdmagnetisches Observatorium (Sternwarte), November 1907.

(Eingegangen 8. Dezember 1907.)

Über die Potentialdifferenz des Gleichstromlichtbogens zwischen Metallelektroden.

Von A. Grau und F. Ruß.

Im Jahrgang 8 (S. 703, 1907) dieser Zeitschrift wurde über eine Arbeit der Herren C. E. Guye und L. Zébrikoff referiert, welche die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Stromstärke und Bogenlänge zwischen Metallelektroden im Gleichstromlichtbogen behandelt und die Anwendbarkeit der von Frau Ayrton für den Kohlelichtbogen aufgestellten Formel auch für diese Fälle zeigt. Die bei diesen Untersuchungen benutzten Bogenlängen gingen über 4 mm nicht hinaus.

Da wir anläßlich unserer im Jahre 1906 durchgeführten Arbeit[1]) auch Versuche mit Gleichstromlichtbogen zwischen gekühlten Kupferelektroden anstellten und die von uns verwendeten Bogenlängen mehr als zehnmal so groß waren als die von den Herren Guye und Zébrikoff verwendeten, so dürfte die Mitteilung unserer Versuchsergebnisse, welche ebenfalls die Anwendbarkeit der Ayrtonschen Gleichung für den Metallichtbogen dartun, einiges Interesse bieten.

In einem Quarzrohre von 2 cm Öffnung und 12 cm Länge, welches von einem Glasmantel umschlossen war, der zur Aufnahme des Kühlwassers diente, befanden sich zwei durch fließendes Wasser gekühlte Kupferelektroden in vertikaler Anordnung. Die obere, mit dem positiven Pole der Stromquelle verbundene Elektrode war röhrenförmig ausgebildet, so daß durch sie die im Lichtbogen gebildeten Gase abgesaugt werden konnten.

Die Versuche wurden mit Luft ausgeführt, welche bei der unteren Elektrode eintrat und deren Verbrennungsprodukte durch das Rohr der oberen Elektrode mittels Saugpumpe entfernt wurden.

Die obere Elektrode hatte einen äußeren Durchmesser von 18 mm, die untere einen solchen von 12 mm, während die Öffnung des Absaugerohrs 2 mm betrug.

Die obere Elektrode war in das Quarzrohr eingekittet, die untere mittels Gummischlauches luftdicht an dasselbe angeschlossen. Die untere an einem verschiebbaren Träger befestigte Elektrode ermöglichte die Bogenbildung und die Einstellung auf eine bestimmte Bogenlänge, welche auf einer Millimeterskala abgelesen werden konnte.

Die verwendete Gleichstromspannung betrug 330 Volt, die Stromstärke konnte durch regulierbare, vor den Bogen geschaltete, induktionsfreie Widerstände reguliert werden.

Als Spannungsmesser diente ein elektrostatisches Voltmeter der Firma Hartmann & Braun und als Strommesser ein Amperemeter der österr. Siemens-Schuckertwerke, welches $^1/_{10}$ Ampere abzulesen gestattete. In der nachstehenden Tabelle sind die bei den Bogenlängen von 10 bis 50 mm und den Stromstärken von 4 bis 10 Ampere auftretenden Bogenspannungen zusammengestellt und es muß bemerkt werden, daß diese Zahlen als Mittelwerte aus mehreren Ablesungen gewonnen wurden.

Tabelle.

Bogenlänge	1 cm	2 cm	3 cm	4 cm	5 cm
Bei 4 Amp.	90 Volt	125 Volt	160 Volt	195 Volt	Bogenbildung nicht möglich
„ 5 „	85,5 „	116 „	146,5 „	177 „	208 Volt
„ 6 „	82,5 „	110 „	137,5 „	165 „	192,5 „
„ 7 „	80 „	105,5 „	131 „	156,5 „	181,5 „
„ 8 „	Bogen flackert und reißt ab	102,5 „	126 „	150 „	174 „
„ 9 „	„	100 „	122 „	145 „	167,5 „
„ 10 „	„	Bogen reißt ab	119,5 „	141 „	162,5 „

Die Figur 1 zeigt die Beziehung zwischen Bogenspannung und Stromstärke, wenn die Spannungen als Ordinaten und die Stromstärken als Abszissen in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem eingetragen werden.

1) „Experimentaluntersuchungen über die Luftverbrennung im elektrischen Flammenbogen.“ Sitzungsber. d. kais. Akad. der Wissenschaften in Wien 115, Abt. IIa.

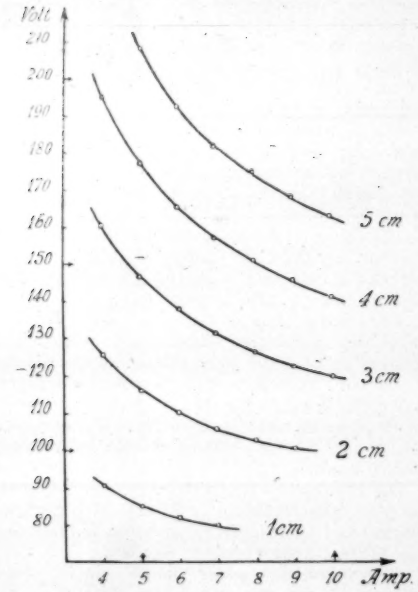


Fig. 1.

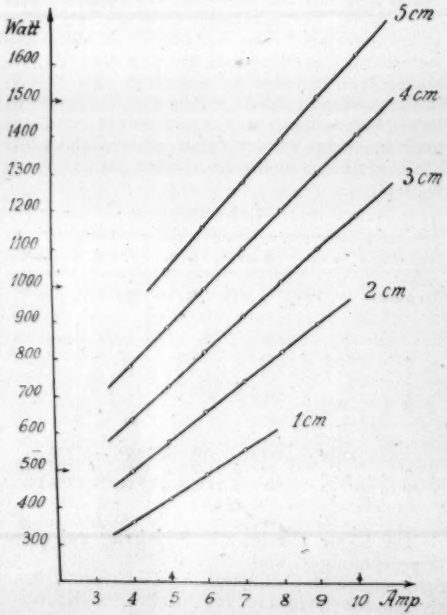


Fig. 2.

Die Beziehung zwischen aufgewendeter Energie und der Stromstärke stellt sich als Gerade dar (bei konstanter Bogenlänge), wenn die Konstruktion dieser Schaulinien ebenfalls in einem rechtwinkeligen Koordinatensystem durchgeführt wird.

Bei Zugrundelegung der Ayrtonschen Gleichung

$$E = a + b\,l + \frac{c + d\,l}{\mathfrak{J}}, \qquad (1)$$

worin a, b, c, d Konstante, E die Bogenspannung in Volt, l die Bogenlänge in cm, $\mathfrak{J}$ die Stromstärke in Ampere bedeuten, ermitteln sich die Konstanten a, b, c und d mit den Werten $a = 55$, $b = 12{,}5$, $c = \vartheta$, $d = 90$. Es stellt sich somit die Gleichung für unseren Fall so dar:

$$E = 55 + 12{,}5\,l + \frac{90\,l}{\mathfrak{J}} \text{ Volt}. \qquad (2)$$

Bezeichnet V die Netzspannung in Volt und W den dem Bogen vorgeschalteten Widerstand in Ohm, so muß nach Gleichung (1)

$$V = \mathfrak{J}\,W + a + b\,l + \frac{c + d\,l}{\mathfrak{J}} \qquad (3)$$

sein.

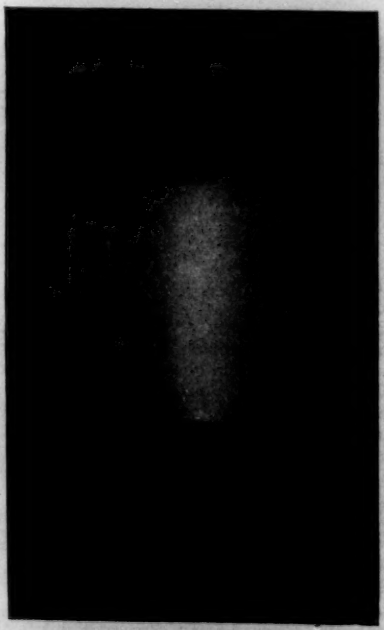


Fig. 3.

Löst man diese Gleichung nach $\mathcal{J}$ auf, so erkennt man, daß l nicht größer als $\frac{V-a}{b}$ sein kann und seinen Maximalwert annimmt, wenn

$$(V-a-b\,l)^2-4\,W(c+d\,l)=0 \qquad (4)$$

ist.

Aus dieser Bedingungsgleichung für l ergibt sich der Widerstand

$$W=\frac{(V-a-b\,l)^2}{4(c+d\,l)} \qquad (5)$$

und die kleinste Stromstärke, bei welcher noch ein Bogen bestehen kann, mit

$$\mathcal{J}_{\min}=\frac{V-a-b\,l}{2\,W}. \qquad (6)$$

Setzt man in diesen Gleichungen (5) und (6) $l=5$, so erhält man für $W=25\ \Omega$ und für $\mathcal{J}_{\min}=4{,}25$ Ampere. Es geht daraus hervor, daß bei einer Elektrodenentfernung von 5 cm ein Bogen mit 4 Ampere nicht möglich ist, ein Resultat, welches bei unseren Messungen durch die Unmöglichkeit, mit 4 Ampere einen Bogen zu bilden, experimentell bestätigt würde. Fig. 3 stellt eine photographische Aufnahme des 5 cm langen Bogens, welcher von Quarz und Glasrohr umschlossen ist, zwischen denen das Kühlwasser zirkuliert, dar.

(Eingegangen 11. Dezember 1907.)

Ein eigentümlicher stereoskopischer Effekt.

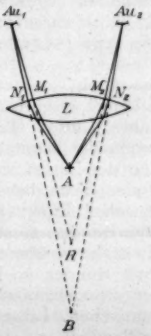
Von E. Grimsehl.

Betrachtet man eine abgestempelte deutsche Zehnpfennigmarke durch eine Lupe von etwa 9 cm Durchmesser (ein sogenanntes Leseglas) gleichzeitig mit beiden Augen, so scheint der Stempel etwa 2—3 mm über der Marke zu schweben, er ist über die Ebene des Papiers scheinbar emporgehoben. Dieser Effekt tritt nicht ein bei einer abgestempelten Fünfpfennigmarke, vielmehr liegt hier der Stempel in der Ebene des Papiers, er erscheint sogar tief in das Papier hineingedrückt. Der Effekt ist von der Farbe der Marke abhängig.

Der Effekt tritt ferner nicht ein, wenn man auf ein gleichmäßig rotes Stück Papier einen schwarzen Buchstaben schreibt und diesen durch das Leseglas betrachtet. Erst, wenn der Untergrund des Papiers rot und weiß gemischt gezeichnet wird, also wenn man beispielsweise mit roter Tinte ein engmaschiges Netz zeichnet und darauf den schwarzen Buchstaben schreibt, ist der stereoskopische Effekt wieder vorhanden. Im besonderen sieht man, daß bei weitmaschigem Netz nur diejenigen Teile der Schrift gehoben sind, die auf dem roten Netz liegen, während die in den Maschen liegenden Teile der Buchstaben jenen gegenüber versenkt erscheinen.

Zeichnet man ferner eine Reihe von konzentrierten Kreisen abwechselnd mit grüner (oder blauer), schwarzer, roter, schwarzer usw. Tinte ohne weiße Zwischenräume, so erscheinen beim binokularen Betrachten durch das Leseglas die roten Kreise gehoben, die grünen dagegen vertieft; die schwarzen Kreise erscheinen mit ihren an das Rote grenzenden Teilen ebenfalls gehoben, mit ihren an das Grüne stoßenden Begrenzungen gesenkt.

Die letzterwähnte Erscheinung führte mich zu der Erklärung, daß der Effekt auf der Farbenabweichung beruht, die die Strahlen erfahren, welche durch die Ränder des Leseglases hindurchgehen. Zur Erläuterung diene die beigezeichnete Figur. Au_1 und Au_2 sind



die beiden Augen des Beobachters, L ist die Linse, A ein Objekt, das gleichzeitig blaue und rote Strahlen aussendet, bestehend aus zwei nebeneinander liegenden blauen und roten Punkten. Die von A ausgehenden roten Strahlen gehen auf den Wegen AM_1Au_1 und AM_2Au_2 in die Augen, die von A ausgehenden blauen Strahlen gehen auf den Wegen AN_1Au_1 und AN_2Au_2 in die Augen des Beobachters. Der Beobachter verlegt den Ausgangspunkt der Strahlen in die Richtung der zuletzt in die Augen eintretenden Strahlen. Der Schnittpunkt der Verlängerungen von Au_1N_1 und Au_2N_2 liegt in B, der Schnittpunkt der Verlängerungen von Au_1M_1 und Au_2M_2 liegt in R. Hieraus folgt, daß R dem Auge näher zu liegen scheint als B, d. h. daß die roten Kreise erhaben, die blauen (oder grünen) Kreise vertieft erscheinen.

Die zu Anfang erwähnte scheinbare Hebung des Markenstempels der deutschen Zehnpfennigmarke würde demnach so zu erklären sein, daß nicht eigentlich der Stempel gehoben würde, sondern der rote Untergrund und mit ihm die optischen Lücken des Untergrundes, die den

schwarzen Stempel bilden. Die Hebung geschieht gegenüber den weiß durchschimmernden Teilen des Papiers.

Ich gestehe, daß mich die Erklärung nicht voll befriedigt. Insbesondere paßt sie nicht zu folgender Erscheinung: Macht man auf ein Stück weißen Papiers eine größere Zahl schwarzer, roter und grüner Flecke in bunter Anordnung in ungefähr 2 mm Abstand voneinander und betrachtet dieses Bild durch ein Leseglas, so erscheinen die grünen Flecken ganz vorn, die schwarzen etwas dahinter und noch weiter zurückliegend in einer Ebene die roten Flecken. Auf schwarzem Hintergrunde ist die scheinbare Anordnung umgekehrt.

Bei manchen Dreifarbendrucken, die mit grobem Raster aufgenommen sind, erscheinen die drei Farben, durch das Leseglas betrachtet, in drei übereinander liegenden Ebenen, die rote oben, die gelbe darunter und die blaue noch tiefer, jede etwa 1—2 mm von der andern entfernt.

Ich erwähne noch, daß man den Effekt auch umkehren kann, wenn man statt des Leseglases 2 getrennte Linsen (Brillengläser) von etwa 12 cm Brennweite benutzt und mit jedem Auge durch eine der Linsen sieht. Blickt man durch die zentralen Teile der Linsen, so tritt kein stereoskopischer Effekt ein, blickt man durch die äußeren Ränder, so stimmt der Effekt mit dem des Leseglases überein, blickt man durch die inneren Ränder, so kehrt sich jeder der angegebenen stereoskopischen Effekte um.

Bei achromatischen Linsen scheint der Effekt nicht vorhanden zu sein, was dafür spricht, daß die oben angegebene Erklärung richtig ist.

(Eingegangen 1. Januar 1908.)

Phosphor und Paraffinflamme im elektrischen Feld.

Von Chr. Ries.

In einem älteren Bande der Annalen der Physik findet sich eine Mitteilung von F. Strehlke[1]) unter dem Titel: „Entgegengesetztes Verhalten der Licht- und Phosphorflamme zu der + und — Kugel", welche bis jetzt weder eine Bestätigung noch Widerlegung gefunden hat. Strehlke berichtet:

„Bringt man zwei auf den Kugeln des Henleyschen allgemeinen Ausladers befindliche Phosphorstücke in gleiche Entfernung von einer Lichtflamme und setzt die Kugeln in Verbindung mit dem positiven und negativen Konduktor einer Elektrisiermaschine, so brennt nach kurzer Zeit der negative Phosphor, indem die für sich positive Flamme nach der negativen Kugel sich neigend diese stärker erwärmt. Befinden sich dagegen die beiden Phosphorstücke unter gleichen Umständen zwischen einem Stück brennenden Phosphors, so brennt sehr bald der positive Phosphor. Die Rauchwolke der Phosphorflamme wirft sich an den positiven Konduktor und bildet an diesem eine Verbindung der Phosphorsäure mit dem Metall."

Wenn auch die Versuchsanordnung bei den Strehlkeschen Versuchen eine andere ist, so muß es doch auffallen, daß seine Versuchsergebnisse mit Phosphor in direktem Gegensatz stehen zu den neueren Beobachtungen über Phosphor.

Legt man in eine auf ein hohes Potential geladene Schale ein Stück Phosphor, so schwindet die Ladung in kurzer Zeit und zwar ebenso schnell bei positiver als bei negativer Ladung der Schale; eine unipolare Wirkung existiert nicht.

Ferner ist eine bekannte Tatsache, daß die Luft durch Phosphor leitend gemacht wird. Die Leitfähigkeit der Phosphorluft ist nicht durch die in ihr suspendierten festen Oxydationsprodukte des Phosphors bedingt, sondern sie ist eine wirkliche, durch Ionisierung bedingte. Der vom Phosphor aufsteigende Luftstrom enthält also geladene Teilchen beiderlei Art, die sich aber von den gewöhnlichen Gasionen durch ihre viel kleinere Beweglichkeit unterscheiden.[1])

Was das Licht betrifft, so hat es allerdings die Eigenschaft, daß es auf die negative Elektrode der Elektrisiermaschine einzuwirken vermag und die Funkenentladung auslöst, ferner daß es gut polierten Leitern eine positive Ladung erteilt; doch stehen diese Eigenschaften, welche übrigens auch nur den brechbareren Strahlen zukommen, mit unserer Erscheinung nicht im Zusammenhang.

Bei meinen Versuchen, deren Resultate ich im folgenden angeben will, wurde eine Influenzmaschine verwendet, deren Pole so weit voneinander entfernt waren, daß sicher keine Funken mehr überspringen konnten.

1. Eine isoliert aufgestellte Paraffinflamme, von der Seite her dem negativen Pol genähert, wurde von ihm angezogen. Dabei erwärmte sich der negative Pol allmählich. Als die Flamme hierauf dem positiven Pol seitlich genähert wurde, erfuhr sie eine Abstoßung. Wurde die Flamme zwischen den Elektroden aufgestellt, so wandte sie sich beständig der negativen Elektrode zu, mochte sie der einen

1) Pogg. Ann. **146** (222), 496, 1872.

1) Über Phosphor vergleiche die Sammelberichte von Harms: „Studien über die elektrischen Erscheinungen bei der Phosphoroxydation". Habilitationsschrift Würzburg 1904. — „Die elektrischen Erscheinungen bei der Phosphoroxydation." Jahrbuch der Radioaktivität **1**, 291, 1904.

oder anderen Elektrode näher gebracht werden. Nach 5 Minuten wurde der Versuch mit derselben Flamme unter den gleichen Versuchsbedingungen wiederholt und nun zeigte sich die entgegengesetzte Erscheinung; die Flamme wurde vom positiven Pol angezogen und vom negativen abgestoßen. Weitere Versuche bestätigten die Beobachtung. Die Temperatur der Pole hatte keinen Einfluß auf die Erscheinung, wie ich durch Versuche feststellte, bei denen der eine Pol erwärmt, der andere abgekühlt war.

2. Die Paraffinflamme wurde zur Erde abgeleitet. Als sie dem negativen Pol genähert wurde, erfuhr sie eine Anziehung, mit der eine Erwärmung des Poles verbunden war. Hierauf wurde die Flamme in die Nähe des positiven Poles gebracht und nun wurde sie auch von diesem angezogen unter gleichzeitiger Erwärmung des positiven Poles. Bei Aufstellung zwischen den Polen wandte sie sich dem näheren zu.

3. Eine positiv geladene Lichtflamme wurde vom negativen Pol und eine negativ geladene vom positiven Pol angezogen.

Aus den vorstehenden Versuchen 1—3 ergibt sich, daß die zur Erde abgeleitete Flamme gegen beide Pole das gleiche Verhalten zeigt; sie wird durch Influenz stets entgegengesetzt geladen und angezogen. Isoliert aufgestellte Flammen können je nach ihrer Ladung sich verschieden verhalten. Die Strehlkeschen Versuchsergebnisse mit der Lichtflamme sind also nur zufällige; das Abbrennen des Phosphorstückes rührt von der Erwärmung des Poles her.

Im folgenden will ich eine Reihe von Versuchen angeben, die ich mit Phosphornebel, Phosphorrauch und Phosphorlicht anstellte. Dieselben wurden gewöhnlich unter einer Glasglocke ausgeführt, welche innen mit zur Erde abgeleitetem Drahtnetz ausgekleidet war.

4. Ein Stückchen Phosphor wurde isoliert oberhalb des positiven Poles aufgehängt; der Nebelfaden stieg in die Höhe. Wurde das Feld erregt, so senkte sich ein Teil des Nebels zum positiven Pol, der andere Teil stieg ruhig in die Höhe. Die Stärke des sich neigenden Fadens wuchs mit der Stärke des Feldes. Wurde das Phosphorstückchen oberhalb des negativen Pols aufgehängt, so neigte sich der Nebel gegen den negativen Pol. Phosphornebel verhielt sich also gegen beide Elektroden ganz gleich.

5. Ein Phosphorstück wurde innerhalb einer zur Erde abgeleiteten Hülle aus Drahtnetz eingeschlossen und in gleichem Abstand von den Polen ca. 10 cm unterhalb befestigt. Der Nebelfaden stieg in die Höhe und zerstreute sich meist; war aber das Feld kräftig erregt, so erfolgte eine deutliche Teilung des Nebelfadens in zwei Äste, von denen der eine dem positiven, der andere dem negativen Pol zugewendet war.

6. Wurde das Phosphorstück positiv geladen, so zog der Nebelfaden zum negativen Pol, erhielt es aber eine negative Ladung, so zog er zum positiven Pol.

Der Vorgang in 4 und 5 ist demnach folgender: Wenn das Phosphorstück in der Nähe eines Poles sich befindet, enthält der Nebelfaden nur solche Nebelteilchen, deren Ladung zu der des benachbarten Poles ungleichnamig ist, da das Phosphorstück durch Influenz entgegengesetzt elektrisch geladen wurde; also erfolgt Anziehung. Ist aber das Phosphorstück abgeleitet und ungefähr in gleicher Entfernung von beiden Elektroden, so enthält der Nebelfaden geladene Nebelteilchen beiderlei Art und es erfolgt eine Spaltung im elektrischen Feld.

7. Von einem abbrennenden Stück Phosphor ließ ich den Rauch gegen die Pole aufsteigen. Das Verhalten des Rauches war im allgemeinen gleich dem des Nebels; doch schien er weniger beeinflußt zu werden als Nebel.

8. Versuche mit einer Phosphorflamme gelangen infolge der unter Explosionen erfolgenden Verbrennung nicht immer. Die vielen Versuche ergaben aber, daß sich eine Phosphorflamme zu den Polen wie eine Paraffinflamme verhält, indem sie von jedem genäherten Pol angezogen wurde; dabei war das Metallstück, auf dem sich der brennende Phosphor befand, stets zur Erde abgeleitet.

Die Versuche 4—8 mit Phosphor ergeben übereinstimmend, daß Phosphornebel, Phosphorrauch und Phosphorflamme ebenso wie eine Paraffinflamme gegen beide Pole das gleiche Verhalten zeigen. Es beruhen also die Strehlkeschen Beobachtungen an Phosphor ebenfalls nur auf einer zufälligen Ladung des Phosphors.

Im Anschluß hieran will ich noch einige Beobachtungen mitteilen, die den Einfluß von Phosphornebel, Phosphorrauch und Phosphorlicht auf die Funkenentladung betreffen. Es wurde dazu nicht mehr die Influenzmaschine benutzt, sondern ein Funkeninduktor, dessen Pole so weit voneinander entfernt wurden, daß eben keine Funken mehr überspringen konnten.

Bei diesen Versuchen mußte auf drei Faktoren besonders Rücksicht genommen werden, auf die Luftströmungen, die Luftfeuchtigkeit und die Temperatur. Vorversuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, ergaben folgendes Resultat:

a) Ein trockener Luftstrom hatte bei meiner Versuchsanordnung einen hemmenden Einfluß auf die Funkenentladung;

b) Zunahme des Feuchtigkeitsgehaltes hatte einen hemmenden Einfluß;

c) Temperaturerhöhung hatte einen bedeutenden fördernden Einfluß.

Diese Beobachtungen wurden bei der Versuchsanordnung und Prüfung der Versuchsergebnisse, die ich nun angeben will, in Rechnung gezogen.

1. Phosphornebel, der zwischen den Polen aufstieg oder an die Pole selbst geleitet wurde, zeigte keinen merklichen Einfluß auf die Funkenentladung. Ich erkläre mir den Vorgang auf folgende Weise. Die durch die Phosphoroxydation hervorgerufene Ionisation würde zwar die Funkenentladung begünstigen, aber die durch die Nebelteilchen entstehende Feuchtigkeitserhöhung übt dafür einen hemmenden Einfluß aus. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Harms[1]) und Elster und Geitel[2]) überein, nach denen der Effekt der Phosphorluft durch den Nebel stark herabgesetzt wird.

2. Als ein Stück Phosphor unter der Glasglocke verbrannt wurde, so daß dieselbe dicht mit Rauch erfüllt war, setzte die Funkenentladung ein. Doch scheint die Wirkung weniger dem Rauch oder Licht zuzukommen, sondern hauptsächlich auf der durch die Verbrennung verursachten, nicht unbeträchtlichen Temperaturerhöhung zu beruhen. Denn als die Temperatur wieder gefallen war, hörte die Entladung auf, obwohl die Glasglocke noch dicht mit Rauch erfüllt war. Es ergibt sich dieser Schluß auch aus folgenden zwei Versuchen.

3. Phosphorrauch wurde durch Abbrennen eines Phosphorstückes erzeugt und durch ein Metallrohr in die Glasglocke geleitet. Eine Einwirkung auf die Entladung konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

4. Mehrere außerhalb der Glasglocke brennende Phosphorflammen hatten keinen Einfluß auf die Entladung; dieser kommt ja auch nur Strahlen größter Brechbarkeit zu.

Die der Luft durch Phosphor erteilte Leitfähigkeit scheint also kaum zur Auslösung der Funkenentladung hinzureichen.

1) Diese Zeitschr. 4, 111, 1902.
2) Diese Zeitschr. 4, 457, 1903.

(Eingegangen 28. November 1907.)

Tagesereignisse.

Gelegentlich der Ausstellung „München 1908" veranstaltet der Sport-Ausschuß der Ausstellung unter Mitwirkung von Mitgliedern des Münchener Vereins für Luftschiffahrt einen Wettbewerb von Aeroplan- (Gleitflieger-) Modellen. Auskunft wird durch den Sportausschuß der Ausstellung erteilt, von dem auch die Bedingungen der Konkurrenz zu erhalten sind.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Gießen Dr. Freiherr Hans von Liebig für Chemie, an der Technischen Hochschule Wien Dr. J. Klimont für organische Chemie.

Verliehen: Dem ord. Professor für Physik Dr. Ferdinand Kurlbaum und dem ord. Professor für Hebemaschinen an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Otto Kammerer und dem a. o. Professor der Chemie an der Universität Kiel Dr. Leopold Rügheimer der Titel Geheimer Regierungsrat, dem ord. Professor für Mathematik an der Universität München Dr. Ferdinand Lindemann der Titel Geheimer Hofrat, dem Dozenten für Elektrotechnik beim Physikalischen Verein Frankfurt a. M. Dr. C. Déguisne, dem Privatdozenten der Chemie an der Universität Berlin Dr. Jakob Meisenheimer und dem Konservator am Erdmagnetischen Observatorium der Universität München Dr. Johann Baptist Messerschmitt der Titel a. o. Professor.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Marburg Dr. Rudolf Fueter zum o. Professor für Mathematik an der Universität Basel, der Professor am kantonalen Technikum in Winterthur Dr. E. Boßhard zum Professor der Technischen Chemie und chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Zürich, der Privatdozent an der Universität Zürich Dr. Paul Pfeiffer zum Professor der Chemie ebenda.

Der Privatdozent der Chemie an der Universität Bonn Dr. Otto Schmidt tritt als Chemiker in die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen ein.

Gestorben: Der Professor der Astronomie an der Universität Ann Arbor Aasaph Hall, der Professor der technologischen Physik an der Technischen Hochschule Mailand Dr. Rinaldo Ferrini.

Gesuche.

Jüngere Physiker

können Anstellung finden, welche nicht abgeneigt sind, der elektrotechnischen Praxis sich zu widmen und die besonderes Interesse für das Gebiet der elektrischen Meßinstrumente haben.

Unter Einreichung des abgefaßten Bildungsganges und der Gehaltsansprüche bitten wir Bewerbungen zu richten an

Siemens & Halske Aktiengesellschaft
Wernerwerk Berlin-Nonnendamm
Meßinstrumenten-Abteilung.

Für unsere **Meßinstrumenten-Abteilung suchen** wir

Laboratoriums-Ingenieur

mit Universitäts- oder Hochschulbildung. Angebote mit kurzem Lebenslauf, Gehaltsansprüchen und Angabe von Referenzen an die unterzeichnete Fabrik erbeten.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Apparatefabrik, Berlin N. 31, Ackerstr. 71/76.

Physiker, Dr. phil.

sucht Stellung als Assistent. Zuschriften erbeten unter **S.H. 264** an die Exped. dieser Zeitschrift.

Von einem **meteorologischen Institut** wird zum baldigen Eintritt ein **jüngerer,**

promovierter Physiker

gesucht. Gefl. Offerten mit Gehaltsansprüchen und Zeugnisabschriften an den Verlag dieser Zeitschrift **SH. #263** erbeten.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Emil Bose in Oliva bei Danzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.